This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fisch
Basel
Rötimeyerstr. 22

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

BAND CV.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1858.

Chemistry Lib.

QD 1
JB
v.105-106
CHEMISTRY
LIBRARY
BIOCHEM.
LIBRARY

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXIX.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1858.

M644316

Chemistry Lib.

Inhaltsanzeige des CV. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Untersuchung des Crotonöles; von Dr. Thom. Schlippe 1

Ueber die Darstellung der s. g. gemischten Aether; von F. Guthrie 37

Mittheilungen aus dem Laboratorium; von R. Bunsen:

1. Darstellung reiner Cerverbindungen 40

2. Ceroxyde 45

Ueber die Einwirkung des Broms auf Essigsäure; von W. H. Perkin und B. F. Duppa 51

Ueber das Verhalten des Eisenchlorids zum Jodwasserstoff; von Carl Mohr 53

Ueber das Verhalten des Ferro- und Ferridcyankaliums zu Jod und Jodkalium; von Demselben 57

Ueber die weniger flüchtigen Bestandtheile des Runkelrüben-Fuselöls; von A. Perrot 64

Neue Beobachtungen über das Bor und einige seiner Verbindungen; von H. Sainte-Claire Deville und F. Wöhler 67

Ueber die Aequivalentgewichte der einfachen Körper; von J. Dumas 74

Ueber eine neue Bildungsweise des Stickstofftitans 108

Ueber einige Eigenschaften der Ackerkrume; von Justus v. Liebig 109

Zweites Heft.

Seite

Electrolytische Studien; von H. Buff 145

Einige Bemerkungen zu der von A. Kekulé veröffentlichten Abhandlung „Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale"; von H. Limpricht . . 177

Ueber die regelmäßigen Abstände der Aequivalentzahlen der sogenannten einfachen Radicale. Eine Reclamation gegenüber Hrn. Dumas' Aequivalentgewichten der einfachen Körper; von Dr. Max Pettenkofer 187

Ueber das Propylglycol; von A. Wurtz 202

Ueber den Ursprung der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser; von Dr. Wilhelm Hallwachs 207

Ueber die Dampfdichte einiger unorganischer Verbindungen; von H. Sainte-Claire Deville und L. Troost 213

Ueber die Anwendung der indirecten Bestimmungsmethode in der Analyse; von Dr. Hugo Schiff 219

Ueber die Bildung von Methylalkohol durch Synthese; von M. Berthelot 241

Ueber die Oxalate der schweren Metalloxyde; von A. Souchay und E. Lenssen (Fortsetzung) 245

Ein einfacher Apparat zur Untersuchung der Tabake auf ihren Gehalt an Nicotin; von Dr. J. Schiel 257

Ueber Stickstoffwolfram und Stickstoffmolybdän 258

Ueber das Verhalten des Bors zum Stickoxydgas 259

Nachweisung sehr geringer Quantitäten löslicher Jodmetalle; von Dr. C. W. Hempel 260

Ueber einige Derivate der Nelkensäure; nach A. Cahours . . . 263

Ueber die Bildung von Bernsteinsäure bei der geistigen Gährung; nach Pasteur 264

Drittes Heft.

Seite

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Privatdocenten Kekulé in Heidelberg:

I. Ueber die organischen Arsenverbindungen; von Adolf Baeyer 265

II. Bildung von Acetamid aus essigsaurem Ammoniak; von Dr. Kündig 277

III. Ueber die Constitution des Knallquecksilbers; von Aug. Kekulé 279

IV. Bildung von Glycolsäure aus Essigsäure; von Demselben 286

V. Ueber das Chloralid; von Demselben 293

Ueber die Capronsäure; von A. Wurtz 295

Vermischte Notizen; von A. Strecker:

Identität der Nitrosalicylsäure und Anilotinsäure 299

Ueber die Zusammensetzung der Stibäthylverbindungen und die Zinnäthylradicale 306

Verwandlung der Fleischmilchsäure in gewöhnliche Milchsäure 313

Ueber die Spaltung des Piperins mit Kali 317

Ueber die Constitution des Aldehyds und des Elaylchlorürs; von Dr. Anton Geuther 321

Zur Geschichte des Inosits; von Dr. Hermann Vohl in Bonn . 330

Ueber die Producte der trockenen Destillation thierischer Materien; nach Th. Anderson 335

Kupfer in Chlorwasserstoffgas 360

Berberin in Caelocline Polycarpa *De Candolle* 360

Ueber die chemischen Bestandtheile des Gehirns; von Dr. Wilhelm Müller 361

Ueber das Zerfallen chemischer Verbindungen in der Wärme; von H. Sainte-Claire Deville 383

Zur Erklärung ungewöhnlicher Condensationen von Dämpfen . . 390

Ueber den Cyanuräther; von H. Limpricht 395

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CV. Bandes erstes Heft.

Untersuchung des Crotonöles;

von Dr. *Thom. Schlippe*,
Privatassistent bei Prof. Will.

Das Crotonöl gewinnt man durch Pressen der im Handel unter dem Namen „Grana Tiglii minora“ vorkommenden Früchte von Croton Tiglium (Purgircroton, Tiglibaum, Granatillcroton), welche Pflanze der in jeder Beziehung so höchst bemerkenswerthen Familie der Euphorbiaceen angehört. Sie findet sich in allen Theilen Ostindiens, wie in Malabar, Ceylon, Java und den Molukken wildwachsend, wird aber daselbst auch als Arzneimittel angebaut.

Obgleich das Crotonöl schon seit langer Zeit in den Arzneischatz aufgenommen ist, haben doch die heftigen Wirkungen desselben von seinem Gebrauche abgeschreckt, bis die Empfehlung des ostindischen Chirurgen Dr. Conwel demselben um das Jahr 1830 wieder Eingang in Europa verschaffte.

Es dient in zweierlei Art, nämlich äufserlich als Rubefaciens und innerlich als Purgans. Als Rubefaciens ist es sehr geschätzt, weil die dadurch entstehenden Pusteln gewöhnlich fast keine Narben hinterlassen; aber noch werthvoller ist es als Purgans, wie folgender Satz, der aus Oesterlin's Heilmittellehre genommen ist, zeigt: „Crotonöl

gilt als raschwirkendes, sicheres Drasticum par excellence, mit welchem schon in kleinen Dosen Wunderdinge auszurichten. Man greift daher zu diesem Mittel als letztem Refugium in allen Fällen, wo aus irgend einem Grunde dem Kranken keine gröfseren Dosen eines anderen Purgans beigebracht werden können, oder ohne Erfolg gegeben wurden, und doch Purgirwirkung eintreten sollte".

Trotz dieser ausgezeichneten Eigenschaften des Crotonöles gab es bis jetzt erst wenige Chemiker, die demselben ihre Aufmerksamkeit schenkten und daraus den so merkwürdigen wirksamen Bestandtheil darzustellen versuchten. Die erste Untersuchung darüber verdankt man den beiden Chemikern Pelletier und Caventou*). Sie veröffentlichten ihre Arbeit in der Meinung, das Oel der Früchte von Jatropha Curcas untersucht zu haben, welchen Irrthum sie aber später erkannten**). Sie fanden im Kern, der 66 pC. der Samen bildet, ein dickes, leicht in Weingeist lösliches Oel, in Verbindung mit einer leicht flüchtigen, scharf wirkenden Säure, die sie *Jatrophasäure* nannten und auf folgende Art darstellten. Die bei Verseifung des Oels erhaltene Unterlauge, die von fast schwarzer Farbe war, übersättigten sie mit Weinsäure und destillirten dann diese Mischung. Die dabei übergegangene saure Flüssigkeit, die einen starken Geruch besafs, neutralisirten sie mit Barytwasser und dampften ein. Hierbei bemerkten sie Trübung und erhielten zuletzt einen weifsen Staub, der die Nase reizte, scharf schmeckte und Speichelflufs verursachte. Dieses Pulver, mit einer Säure versetzt, entwickelte einen starken eigenthümlichen Geruch, und lieferte durch Destillation die Jatrophasäure, deren Dämpfe, durch ein auf — 5° erkältetes Rohr geleitet, darin fast

*) Journ. de Pharm. IV, 289 (1818); Buchn. Rep. VI, 300.

**) Journ. de Pharm. Januar 1823; Buchn. Rep. XXI, 284.

augenblicklich erstarrten. Sie neutralisirten die Säure mit Ammoniak und erhielten damit aus Blei-, Kupfer- und Silbersalzen weifse Niederschläge; aus Eisenoxydulsalzen fielen dadurch isabellgelbe Verbindungen aus. Als sie das rohe, sauer reagirende Crotonöl mit Magnesia, die in Wasser vertheilt war, kochten, löste sich ein Theil der Magnesia in letzterem. Die durch Eindampfen des Wassers erhaltene Verbindung zeigte, mit Säure versetzt, denselben unverkennbaren Geruch, wie die oben erwähnte Barytverbindung; zugleich war das Oel nun ohne saure Reaction und von geringerem Geruch. Sie schlossen daraus zuerst, die abgeschiedene flüchtige Säure sei die Trägerin der besonderen Eigenschaften des Oeles; aber ein Tropfen des neutralen Oeles war noch schärfer wirkend, als alle aus einem grofsen Theile mit Magnesia abgeschiedene Säure zusammen. Diese Klippe umgingen sie mit der Erklärung, Magnesia sei zu schwach, um alle Jatrophasäure wegzunehmen, sie könne sich nur mit der, nicht mit dem Oele verbundenen Säure vereinigen. In der That fanden sie, dafs das mit Natronlösung gekochte, also verseifte Oel, nach der Destillation mit Weinsäure ein ganz wirkungsloses Oel lieferte. Aber auch die mittelst Natron abgeschiedene flüchtige Säure war nur von schwach scharfer Wirkung, welche Erscheinung nach ihnen leicht dadurch zu erklären ist, dafs die abgeschiedene Jatrophasäure sich im Hydratzustande befindet, wobei das Wasser sowohl chemisch als mechanisch der Schärfe entgegenwirke. Ein Unterschied in der Wirkung der flüchtigen Säure und des Oeles war ihnen demnach nicht entgangen; aber sie glaubten den Grund dazu in den verschiedenen physikalischen Eigenschaften suchen zu können; dafs jedoch sie selbst nicht durch diese Erklärung befriedigt waren, geht aus folgendem Satze, womit sie ihre Abhandlung schliefsen, hervor: „Das Oel, das in geringen Mengen so furchtbare Wirkungen auf

den Organismus äufsert, verliert diese Wirkung durch Verseifung, indem eine kleine Menge einer Säure abgeschieden wird, der es seine wirksamen Eigenschaften zu verdanken *scheint*."

Auf diese Abhandlung folgte zunächst die von Buchner*), welcher das Crotonöl in der Absicht untersuchte, darin eine ähnliche Säure zu finden, wie die zwei französischen Chemiker in dem Oele der vermeintlichen Jatropha Curcas. Buchner destillirte zu diesem Behufe die Unterlauge der Seife mit Schwefelsäure und sättigte das saure Destillat mit Baryt; nach dem Abdampfen hatte ihm dieses einen Rückstand gelassen, dessen Gewicht 2 pC. der angewandten Samen betrug. Der gröfste Theil davon bestand wohl aus Chlorbaryum, welches vom Chlorkalium der Lauge herrührte. Die aus der Barytverbindung abgeschiedene Säure beschreibt er als eine wasserhelle Flüssigkeit von starkem, betäubendem, ganz eigenthümlichem Geruche und kratzendem Geschmacke, die sich in Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse löst und deren Dampf bei — 5° in Krystallen, die schon bei 0° verdampfen, erstarrt. Buchner erhielt damit dieselben Metallniederschläge, wie obengenannte Chemiker.

Gleichzeitig mit Buchner machte auch Brandes**) eine Untersuchung der Crotonsamen bekannt. Er theilt darin vorerst zwölf Versuche mit, die er zur Ausmittelung des scharfen Princips anstellte, und die ihn zu dem Schlusse führten, dafs die heftigen Wirkungen des Crotonöles in einer flüchtigen Säure allein liegen, und dafs diese Säure sich aus einem flüchtigen Oele unter Mitwirkung von Licht und Wasser bildet. Darauf läfst er eine genaue quantitative Be-

*) Buchn. Rep. XIX, 185.

**) Archiv des norddeutsch. Apoth.-Ver. IV, 173 (1824); Buchn. Rep. XVIII, 474.

stimmung der Bestandtheile der ganzen Samen folgen, deren Scheidung er durch folgeweise Behandlung mit Weingeist, Wasser, Salzsäure und Kalilösung bewirkte. Seine Ergebnisse sind folgende :

In 2000 Theilen Samen sind enthalten :

340	flüchtiges Oel, Crotonsäure, Crotonöl mit Crotons. und Crotonin,
6,5	crotonsaures Salz (des Crotonins) und Farbstoff,
7	Stearin,
6	Wachs,
20	Halbharz,
5,25	inulinartige Substanz,
23,5	Gummi,
40	Kleber,
180	Gummoïn,
41	färbende extractive Materie mit etwas Schleimzucker, saurem äpfelsaurem Kalk und Kali,
6,25	Eiweifs,
14	verhärtetes Eiweifs,
7	Stärkmehl mit phosphorsaurer Magnesia,
102	verhärtetes Stärkmehl mit phosphors. Kalk und Magnesia,
780	Samenhülle und Samenfaser,
450	Wasser.

Der Werth dieser Bestimmungen läfst sich daraus bemessen, dafs manche der aufgeführten Stoffe sich gar nicht darin finden, wie z. B. das Crotonin, von dem Weppen*) nachwies, dafs es nur eine Magnesiaverbindung fetter Säuren des Oeles ist.

Das Crotonöl erfuhr noch eine andere nennenswerthe Untersuchung durch Nimmo **) in Glasgow. Er fand im Kern, der nach ihm 64 pC. der Samen bildet, 32 pC. fettes Oel und 27,5 scharfes harziges Princip. Das durch Pressen gewonnene Oel fand er aus 55 Theilen fettem Oele und 45 Theilen des scharfen Harzes bestehend.

Noch Einiges über Crotonsamen findet sich im Jahre 1829 in einer Abhandlung über die Samen einiger Euphorbia-

---

*) Diese Annalen LXX, 254.

**) Journ. d. Pharm. X, 175 (1823); Buchn. Rep. XV, 234.

ceen von Soubeiran*). Er sagt darin: „Sehen wir ab von der flüchtigen Säure von Croton Tiglium, so stimmen die Oele aller untersuchten Euphorbiaceen darin überein, dafs sie aus einem milden Oele und einem purgirenden Harze bestehen. Der Unterschied dieser Oele ist nur im verschiedenen Mengenverhältnisse beider Bestandtheile zu suchen." Aufserdem sagt er darin von Nimmo's Untersuchung, sie beziehe sich auf Oel der Samen von Jatropha Curcas, ohne diese seine Behauptung näher zu begründen; er sagt es wahrscheinlich nur, weil Nimmo das Oel nicht in Weingeist leicht löslich fand, von welcher Eigenschaft Soubeiran bei Darstellung des Crotonöles zur Erzielung einer gröfseren Ausbeute Nutzen zu ziehen glaubt; denn durch Pressen der zerstampften Samen gewinnt er 14,6 pC. und nach darauffolgendem Tränken derselben mit Weingeist erhält er durch abermaliges Pressen noch 12,4 pC. Oel. — Mit Hülfe von Aether gewann Stümer aus den Samen 66 pC. davon.

In der Absicht, unsere eben aufgezählten Kenntnisse über Crotonöl auf Richtigkeit zu prüfen und zugleich vielleicht durch neue Thatsachen zu bereichern; unterwarf ich den Gegenstand einer neuen Untersuchung und theile dieselbe in Folgendem mit.

Darstellung des Oeles.

Das zur Untersuchung verwendete Oel habe ich selbst aus Granatillsamen auf folgende Art dargestellt. Die Samen wurden zerstampft, im Wasserbade erwärmt und zwischen warmen Platten gepreſst. Hierdurch konnte nur ein Theil des enthaltenen Oeles gewonnen werden; noch ein zweiter, ungefähr eben so grofser Theil liefs sich mittelst Weingeists wie allgemein üblich ist, den abgepreſsten Kuchen entziehen,

*) Journ. d. Pharm. XV, 501.

indem dieselben, mit 85 procentigem Weingeist übergossen, in ein Gefäfs gebracht wurden, dessen Einrichtung erlaubte, den unten abgeflossenen Alkohol wieder zurück zu destilliren. Die Beobachtung dieses Vorgangs lehrte leicht, dafs die Wirkung des zu Hülfe gezogenen Alkohols nicht die war, das Oel zu lösen, sondern nur dasselbe zu verdrängen; denn in der unten abtropfenden dünnen Flüssigkeit waren scharf getrennte Oeltröpfchen zu bemerken. Nachdem der Weingeist viermal den Apparat durchsetzt hatte, war diefs nur noch wenig der Fall, und der Apparat wurde defshalb auseinander genommen. Die nun im Auffanggefäfse enthaltene Flüssigkeit bestand aus zwei Schichten, einer unteren öligen, aus einem Theil Weingeist und 14 Theilen Oel zusammengesetzt, und einer oberen dünnflüssigen, welche auf 23 Theile Weingeist einen Theil Oel enthielt. Die noch mit Alkohol durchdrungenen Samen aus dem Apparate lieferten bei einer Pressung eine noch bedeutende Oelausbeute mit aufschwimmender weingeistiger Oellösung. Dieser, sowie der vorher erwähnten, wurde durch Destillation unter Wasserzusatz der Weingeist entzogen, so dafs zuletzt das Oel einem klaren farblosen Wasser aufschwamm, welches aber beim Erkalten sich trübte, weil ein schmutzig-gelber krystallinischer Stoff ausgeschieden wurde, den wir bei Beschreibung der Verseifung des Oeles etwas näher betrachten werden.

Die durch die verschiedenen Behandlungen der Samen erhaltenen Oele waren in Bezug auf ihre hautentzündende Wirkung von dreierlei Art. Das wirksamste war das aus der weingeistigen Lösung erhaltene, während dasjenige, welches unter jener Lösung die dickere Schichte bildete, von bedeutend geringerer Wirkung war; aber auch diesem standen die Oele, die bei der ersten und zweiten Pressung erhalten wurden, an Schärfe sehr nach. Diese Beobachtungen widersprechen geradezu den Versuchen von Piodagnel,

womit dieser die medicinische Gleichwerthigkeit des gepreſsten Crotonöles und des mit Weingeist ausgezogenen beweist und für deren Richtigkeit Soubeiran*) ganz einleuchtende Anschauungsweisen vorbringt.

Die Wirkung auf die Haut wurde in der Art geprüft, daſs ein Tropfen des zu prüfenden Stoffes auf einer bezeichneten Stelle des Vorderarmes eingerieben und der nicht verschluckte Theil dann mit Papier wieder weggenommen wurde. Nach 8 bis 12 Stunden war Entzündung, wenn solche eintrat, sichtbar.

Das mit der Presse gewonnene Oel, welches das in den Apotheken gewöhnliche ist, war dickflüssig, bräunlich, von stark ranzigem Geruche, das bei geringer Temperaturerniedrigung sich trübte und einen Bodensatz bildete, der einzig aus den Glyceriden höherer Säuren der Fettsäurereihe bestehend befunden wurde. Die Löslichkeit des Crotonöles in Weingeist ist auffallenderweise nach allen Angaben der des Ricinusöles gleich oder sehr ähnlich; so sagt Soubeiran in seinem Traité de Pharmacie (II, 49), wo er im Allgemeinen von den Euphorbiaceen spricht: „Croton- und Ricinusöl sind sehr löslich in Weingeist, während die anderen, aus Pflanzen dieser Familie gewonnenen Oele es nicht in höherem Grade sind, als alle gewöhnlichen fetten Oele“, und Mohr sagt in seinem Commentar zur preuſsischen Pharmakopoe: „Das Crotonöl ist harzartiger Natur und löslich in Alkohol.“ Um die Löslichkeit des Oeles in Weingeist zu bestimmen, wurde dasselbe vorerst zur Entfernung der freien Säuren und der Harze mit alkoholischer Natronlösung behandelt, wodurch ein neutrales schwachgelbes, fast nicht mehr scharfes Oel erhalten wurde, mit einem eigenthümlichen, vielleicht an Jalappenharz, mehr gewiſs an Senegaabsud erinnernden Geruche. Derselbe Geruch ist auch dem rohen

*) Soubeiran, Traité d. Pharm. I, 499.

Crotonöle eigen, wenn dasselbe aus nicht zu alten Samen bereitet ist, bei dem der ranzige Geruch zu sehr vorherrscht. Das neutrale, fast ganz harzfreie Oel, das, wie später gezeigt wird, nur aus Glyceriden bestand, erforderte zu seiner Lösung bei gewöhnlicher Temperatur das 35fache Gewicht 85procentigen Weingeists. Nach einer anderen früher erwähnten Bestimmung war 1 Theil Oel in nur 23 Theilen Weingeist gelöst, aber dieses enthielt Harz und freie fette Säuren, die beide sehr leicht in Weingeist löslich. sind.

Crotonölseife und die dieselbe bildenden Säuren.

Nachdem erkannt war, dafs der gröfste Theil des Crotonöles aus Glyceriden besteht, schien es vor Allem wissenswerth, die mit Glycerin verbundenen Säuren zu kennen. Das einzig Bekannte darüber verdanken wir Rowney *), welcher Crotonöl mit Ammoniak behandelte und die dadurch erhaltenen, mit Harz gemengten Amide durch Umkrystallisiren reinigte, um sie der Bauschanalyse zu unterwerfen, die ihn zur Formel des Margarinamids, $C_{34}H_{35}NO_2$, führte.

Da die nähere Erkennung der Säuren vor Allem die Verseifung nothwendig machte, so wurde dieselbe vorgenommen und dazu der durch Pressen erhaltene Theil des Oeles benutzt; denn das andere, welches unter Beihülfe von Weingeist gewonnen war, schien wegen seiner gröfseren Schärfe verwendbarer zur Darstellung des hautreizenden Stoffes.

Die Verseifung war nach kurzem Kochen mit sehr starker Natronlauge ohne Schwierigkeiten von Statten gegangen, und hatte eine braune Seife geliefert, die auf einer fast schwarzen Unterlauge schwamm. Nach dreimaligem Aussalzen war die Seife nur noch gelb gefärbt. Beim Uebergiefsen

*) Edinb. R. S. Trans. XXI, part 2; Jahresber. f. 1855, 533.

mit Säuren und Erwärmen gab sie keinen Geruch, woraus ersichtlich war, dafs dieselbe keine flüchtigen Säuren enthielt. Um die nichtflüchtigen Säuren zuerst in die gewöhnlichen zwei Gruppen zu trennen, in die festen, der fetten Säurenreihe angehörende, und in die flüssigen, der Oelsäurereihe angehörende, sollte die Bleiverbindung mit Aether behandelt werden; da aber die versuchsweise dargestellte Bleiseife sich dazu unbrauchbar erwies (sie roch nämlich beim Trocknen bei 90° sehr stark ranzig und färbte sich dabei gelb), so diente dazu die Kalkseife. Zu ihrer Darstellung wurde die Natronseife in Wasser, zu welchem ein kleiner Theil Soda gesetzt war, gelöst; dieser Zusatz verhinderte die Bildung von saurer Seife und verursachte zugleich, bei darauf folgendem Zusatz von Chlorcalciumlösung, die Fällung von kohlensaurem Kalke, der als Verdünnungsmittel sowohl das Trocknen wie auch das Ausziehen mit Aether sehr erleichterte. Der mit Chlorcalcium erhaltene Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet, gepulvert und dann in einem hohen cylindrischen Glase mit Aether übergossen; nachdem letzterer einigemal durch neue Antheile ersetzt war, wurde die ungelöste Masse auf einen verschliefsbaren Trichter gebracht, um darin so vollständig wie möglich mit Aether erschöpft zu werden. Die nun rückständige Masse, die den gröfsten Theil der ursprünglichen Seife bildete, wurde gepreſst, dann in Wasser vertheilt und zur Entfernung des Aethers erwärmt; hierauf wurde Salzsäure zugesetzt und so lange im Sieden erhalten, bis die Säuren als klares Oel aufschwammen. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Kruste abgenommen und in zwei Volumen Weingeist in der Wärme gelöst. Am anderen Morgen war bei einer Kälte von — 8° die ganze Masse durch grofse nadelförmige Krystalle fast unbeweglich. Diese wurden auf einem Filter durch Waschen mit Weingeist von der braunen

Mutterlauge befreit und dann versuchsweise ein kleiner Theil davon durch theilweise Fällung in 3 Theile gespalten, von denen der erste bei 65°, der zweite bei 57° und der dritte bei 52° schmolz. Die Verschiedenheit dieser drei Zahlen liefs auf das Vorhandensein mehrerer Säuren schliefsen, zu deren Trennung dieselben der theilweisen Ausfällung in folgender Art unterworfen wurden.

Die weingeistige Lösung der Säuren von einer Verdünnung, die selbst beim Abkühlen bis zur Zimmerwärme keine Ausscheidung zuliefs, wurde siedend mit kleinen Antheilen essigsaurer Magnesia, die ebenfalls in heifsem Weingeist gelöst war, versetzt und der beim Erkalten entstehende Niederschlag am folgenden Tage abfiltrirt, gewaschen und zersetzt. Fiel nach mehreren Ausfällungen auf genannte Art nichts mehr aus, so wurde die Bildung eines Niederschlags durch essigsauren Baryt, dann durch Wasser und darauf durch Natron versucht. Auf diese Weise wurde das von Heintz angegebene Abdestilliren des Alkohols umgangen und somit die Bildung der Aether der fetten Säuren, welche nothwendig den Schmelzpunkt des Productes, dem sie sich beimischen, erniedrigen, vermieden.

Die niedergefallenen Magnesia- oder Barytverbindungen wurden in Wasser erwärmt, bis der Weingeist verjagt war, und nach Zusatz von Salzsäure gekocht, bis die dadurch abgeschiedene Säure nicht mehr trüb war. Die Schmelzpunkte der nach beschriebener Art dargestellten Säuren wurden folgender Art gefunden. Die in einem möglichst dünnen Haarröhrchen befindlichen Säuren wurden neben die Thermometerkugel in ein kleines, mit Wasser gefülltes Becherglas gestellt; dieses wurde in die Mitte eines gröfseren, ebenfalls wasserhaltenden Glasgefäfses schwebend befestigt und nun der Apparat mit einer kleinen Flamme erwärmt, während zugleich das Wasser des grofsen Glases zeitweise

umgerührt wurde. Man erreicht so leicht eine ganz gleichförmig langsam steigende Temperatur im kleineren Glase und vermag Beobachtungen mit einer Genauigkeit auszuführen, wie es nie möglich ist, wenn der zu untersuchende Stoff auf der Thermometerkugel selbst befestigt ist und dann im Wasser- oder Luftbade erwärmt wird.

Vermittelst beschriebener theilweiser Fällung, die jedoch die Krystallisation der Säuren aus Weingeist durchaus nicht ausschlofs, waren nach 28 Ausfällungen und Schmelzpunktsbestimmungen 3 Säuren von unveränderlichem Schmelzpunkte erhalten worden. Sie schmolzen nämlich, die erste bei 69°, die zweite bei 62°, und die dritte bei 53°,8.

Die erste war in gröfster Menge vorhanden; sie bildete eine nach dem Schmelzen auf der Oberfläche höckerig, im Innern kleinkrystallinisch erstarrende Masse, deren Schmelzpunkt fast genau mit dem von Heintz für die Stearinsäure gefundenen übereinstimmt. Um die Identität mit dieser darzuthun, wurde ein Theil, nach längerem Schmelzen bei 100°, einer Elementaranalyse mit folgenden Ergebnissen unterworfen.

0,2660 Grm. lieferte 0,7364 Grm. Kohlensäure und 0,3020 Grm. Wasser, welche Gehalte auf 100 berechnet folgende Zahlen geben.

	berechnet		gefunden
C_{36}	216	76,06	75,50
H_{36}	36	12,68	12,61
O_4	32	11,26	11,89
	284	100,00	100,00.

Diese, sowie alle noch anzuführenden Verbrennungen sind im Sauerstoffstrome vorgenommen.

Die bei 62° schmelzende Säure war nur in geringer Menge erhalten worden, nicht nur im Vergleich zur Stearinsäure, sondern auch zur dritten, bei 53°,8 schmelzenden, die

in mittlerer Menge vorhanden war. Ihr Schmelzpunkt stimmt mit dem der Palmitinsäure überein. Beim Erstarren blieb sie ziemlich gleichförmig und wurde nur wenig schuppig.

Bei der Verbrennung gaben 0,2782 davon 0,7562 Kohlensäure und 0,3160 Wasser; und in Procenten ausgedrückt:

		berechnet	gefunden
C_{32}	192	75,00	75,17
H_{32}	32	12,50	12,62
O_4	32	12,50	12,21
	256	100,00	100,00

Die letzte der drei Säuren hatte den Schmelzpunkt bei 53°,8. Beim Erstarren blätterte sie sich, zeigte jedoch keine krystallinische Structur. Aus heifsem Weingeist schied sie sich beim Erkalten, ähnlich den beiden andern, in dünnen Blättchen aus. Ihre procentische Zusammensetzung entspricht ziemlich der Myristinsäure, mit der sie im Schmelzpunkte übereinstimmt.

0,2418 derselben gaben 0,6545 Grm. Kohlensäure und 0,2700 Grm. Wasser, und in Procenten ausgedrückt:

		berechnet	gefunden
C_{28}	168	73,68	73,82
H_{28}	28	12,28	12,41
O_4	32	14,04	13,77
	228	100,00	100,00

Wie oben gesagt wurde, war das ursprüngliche Gemenge der drei Säuren durch Krystallisation aus Weingeist und darauf folgendes Waschen mit demselben rein erhalten worden. Die Analyse dieses Gemenges kann also nicht Gewähr leisten, ob nicht auch Säuren der gleichen Reihe von niedrigerem Kohlenstoffgehalt in dem Oele vorhanden sind; aber leider war die Aufsuchung solcher Säuren nicht möglich, da der Weingeist, der sie enthalten mufste, verloren gegangen war. Im Laufe der Untersuchung des Oeles gab sich jedoch

eine solche Säure, wie aus Folgendem ersichtlich ist, zu erkennen. Als nämlich Behufs der Darstellung des flüchtigen Oeles früherer Untersucher die zerstampften Samen mit Wasser destillirt wurden, ging zu Anfang ein widerlich moderig riechendes trübes Wasser über und zu Ende der Destillation fanden sich im Kühlrohre schneeweifse papierdünne Blättchen von einigen Linien im Durchmesser, die gesammelt und gut gewaschen wurden; sie konnten jedoch nicht von genanntem starkem Geruche befreit werden, weil das ihnen anhängende flüchtige Oel, das ich in Zukunft der Kürze halber „*Moderöl*" nennen werde, in Wasser unlöslich ist. Der Schmelzpunkt der Masse war bei 37°. Sie löste sich in Weingeist und ertheilte diesem saure Reaction. Um die Säure vom Moderöle zu befreien, wurde die weingeistige Lösung mit Ammoniak und essigsaurem Baryt versetzt, der dadurch entstandene Niederschlag mit Weingeist abgewaschen und mit Salzsäure zersetzt. Es war so eine zur Bestimmung des Schmelzpunktes hinreichende Menge der Säure erhalten und jener bei 43°,8 gefunden worden, welches genau der Schmelzpunkt, den Heintz für die Laurinsäure ($C_{24}H_{24}O_4$) angiebt, ist. Es ist somit fast aufser Zweifel gestellt, dafs auch sie im Oele enthalten und zugleich, dafs sie darin die niedrigste Säure dieser Reihe ist.

Die Säuren, die nicht der fetten Säurenreihe angehören.

Die überall verbreitete Meinung, das Crotonöl sei leicht löslich in Weingeist, wie Ricinusöl, mufste natürlich darauf hindeuten, dafs jenes eine ähnliche Säure wie dieses enthalte; aber nachdem die Löslichkeit des fraglichen Oeles den früheren Angaben so sehr widersprechend gefunden war, konnte daraus zugleich mit Bestimmtheit die Abwesenheit jener der Ricinölsäure ähnlichen Säure erschlossen werden. Es blieben somit dem Crotonöle, da es ein trocknendes Oel ist, d. h.

da es an der Luft einen Firnifs bildet und durch salpetrige Säure nicht fest wird, nur noch eine Classe von Oelsäuren übrig, die wir die der trocknenden nennen. Unsere Kenntnisse über diese Art Säuren sind sehr beschränkt, denn aus der von Schüler*) jüngst veröffentlichten Untersuchung der Leinölsäure können wir nur einige Eigenschaften ihrer Kalk- und Barytverbindung kennen lernen. Die Formel, die er für die Säure giebt ($C_{32}H_{28}O_4$), gründet sich nur auf Verbrennungen der freien, wie bekannt so leicht veränderlichen Säure. — Da es nicht unmöglich schien, dafs das Crotonöl nur *eine* trocknende Säure enthalte, so wurde trotz unserer mangelhaften Kenntnisse darüber dieselbe darzustellen versucht, und obschon die von mir zu diesem Zwecke vorgenommenen mühevollen Versuche jene Annahme als unbegründet erwiesen, so mufs ich sie doch kurz anführen. Der gelbbraune ätherische Auszug, der aus der ursprünglichen Kalkseife erhalten war, wurde in 3 Theilen folgender Behandlung unterworfen. Im Wasserbade wurde so lange Aether davon abdestillirt, bis der rückständige Syrup einen Niederschlag zu bilden begann. Ein nun erfolgter Weingeistzusatz vermehrte zwar den Niederschlag, aber trotzdem wurde ohne Weiteres eine gesättigte wässerige Lösung von kohlensaurem Kali zugesetzt und kurze Zeit damit digerirt. So entstand ein schwerer weifser Niederschlag von kohlensaurem Kalke und darüber eine gelbe weingeistige Lösung der Kaliseife, die noch einen kleinen Theil kohlensauren Kali's enthielt. Zu dieser wurde eine starke Lösung von Chlorbaryum gegossen, um die Barytseife niederzuschlagen, die so lange mit Wasser gewaschen wurde, bis letzteres ohne Geschmack blieb; darauf wurde sie, zur Entfernung des gröfsten Theiles Wassers, gepreſst und dann in einem Kolben wiederholt mit Weingeist längere

*) Diese Annalen CI, 252.

Zeit gekocht. Diese weingeistige Lösung wurde durch einen Dampftrichter filtrirt und das Filtrat in mehrere Abtheilungen getheilt. Nach dem Erkalten zeigte das Filtrat am Boden und an den Wänden des Gefäfses ein leichtes kleinblätteriges Gebilde, das noch ein- oder zweimal aus Weingeist umkrystallisirt wurde. Das erste Auskochen des Niederschlags bot wenig Schwierigkeiten, da die erste rohe Barytseife, wie erwähnt, mit kohlensaurem Baryt gemischt war; hierdurch schmolz dieselbe nicht, sondern blieb immer pulverig und konnte so dem Weingeist eine grofse Berührungsfläche bieten. Beim zweiten und dritten Umkrystallisiren schmolz bald die weifse Krystallmasse zu einer dicken klaren Flüssigkeit, wie es Gottlieb beim Umkrystallisiren des ölsauren Baryts fand. Die weifsen blätterigen Niederschläge wurden auf einem Filter mit Weingeist abgewaschen, dann gepreſst und nun in einem Wasserstoffstrome bei 90° getrocknet, bis das Gewicht derselben sich zwei Stunden lang nicht mehr verminderte. Ein Versuch zeigte, dafs diese Verbindungen im Wasserstoffstrome sich erst bei 112° gelb färbten, ohne jedoch dabei zu sintern.

Um den Barytgehalt dieser Präparate zu bestimmen, wurde das Salz geradezu im Platintiegel geglüht und als kohlensaurer Baryt gewogen, da wiederholte Versuche, wobei dieser kohlensaure Baryt darauf als schwefelsaurer gewogen wurde, fast die gleichen Ergebnisse lieferten.

Zur ersten Darstellung solcher Barytsalze diente die aus der Kalkseife zuerst gewonnene ätherische Lösung. Der Weingeist, aus dem die rohe Barytseife ausgefällt war, sowie der, welcher zum ersten Auskochen derselben gedient hatte, wurden zur Aufsuchung eines höheren Alkohols verwendet, weil ein solcher hierin angehäuft sein mufste. Es war nichts der Art zu finden, somit das Vorhandensein eines Wachses ausgeschlossen; und da bei anderen Gelegenheiten

von alkoholartigen Stoffen nur Glycerin gefunden wurde, so besteht demnach das fette Oel des Crotonöles aufser aus harzartigen Stoffen nur aus Glyceriden. Wurde nun obige Barytseife weiter mit kochendem Weingeist behandelt, so fand man in dem farblosen Filtrate nach dem Erkalten, wie erwähnt, eine weifse Masse, deren Barytgehalt nach nochmaligem Umkrystallisiren bestimmt wurde.

I. 0,5337 Grm. davon hinterliefsen 0,1557 $BaOCO_2$, entsprechend 0,1210 BaO = 22,9 pC.

Beim Erhitzen der noch nicht gelösten Barytverbindung mit neuen Mengen Weingeist verunglückte dieselbe und nöthigte, einen zweiten Theil ursprünglicher ätherischer Lösung zu nehmen. Es wurden daraus zwei Filtrate erhalten; aber nur von letzterem wurde eine Barytbestimmung gemacht, weil das erste nicht frei von Färbung erhalten wurde.

Zur Bestimmung dienten (II) 0,4255 Grm., welche 0,1272 $BaOCO_2$, entsprechend 0,0978 BaO lieferten, die auf 100 berechnet 22,9 entsprechen.

Nach Darstellung genannter zwei Filtrate vermochte siedender Weingeist dem reichlichen sandigen Rückstande, der noch viel Barytseife enthielt, fast nichts mehr zu entziehen. — Heintz *) hatte Aehnliches bei Untersuchung der Oelsäure des Rindstalges beobachtet; als er aber die in Weingeist unlösliche Barytverbindung mit Aether behandelte, löste sich reichlich ein Barytsalz, das nach wiederholtem Ausfällen mit Weingeist 33,4 pC. BaO enthielt. Heintz erklärte dieses Salz für die Barytverbindung einer Säure, die sich von der Oelsäure nur durch einen Mindergehalt von C_nH_n unterscheide. — Als ich den erhaltenen sandigen Rückstand mit Aether behandelte, fand ich das gleiche Verhalten, wie

*) Pogg. LXXXIX, 579.

Heintz es angiebt. Meine Barytverbindung enthielt 32,12 pC. BaO.

Bei der aus dem dritten Theile ätherischer Lösung versuchten Reindarstellung der fraglichen Stoffe konnte von vier nacheinander erhaltenen Filtraten die Barytverbindung untersucht werden und dabei wurden folgende Gehalte gefunden :

III. Die erste enthielt in 0,1803 Grm. 0,0574 $BaOCO_2$, entsprechend 0,0445 BaO = 24,7 pC.

IV. Die zweite enthielt in 0,3758 Grm. 0,1114 Grm. $BaOCO_2$, entsprechend 0,0865 BaO = 23,02 pC.

V. Die dritte enthielt in 0,1479 Grm. 0,0429 $BaOCO_2$, entsprechend 0,0342 BaO = 23,1 pC.

VI. Die vierte enthielt in 0,0505 Grm. 0,0191 $BaOCO_2$, entsprechend 0,0148 BaO = 29,3 pC.

Die oben beschriebenen Salze I und II stimmen genau mit einander überein; das ihnen entsprechende erste Präparat der dritten Darstellung enthielt 1,8 pC. Baryt mehr, während die beiden nach ihm dargestellten IV und V nur bezüglich 0,1 und 0,2 mehr enthalten. Das Präparat VI enthält 6,4 pC. mehr und das mit Aether dargestellte Salz enthält 9,2 pC. mehr. Da aus den immer späteren Abkochungen barytreichere Stoffe erhalten wurden, so ist damit angedeutet, dafs wenigstens zwei Barytverbindungen, die durch ihre Löslichkeit in Weingeist verschieden sind, sich hier in Mischung vorfinden. Da ferner ihr ganzes Verhalten so sehr mit den Angaben Gottlieb's über die Barytseife seiner Oelsäure stimmt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dafs die betreffenden Säuren der Oelsäurereihe angehören. Nehmen wir an, unsere Mischung enthielte nur zwei, so könnten es $C_{24}H_{32}O_4$, deren Barytsalz 22,84 pC. BaO, und $C_{20}H_{18}O_4$, deren Barytsalz 32,2 pC. BaO enthalten mufs, sein. Wenn die Beobachtung von Schüler richtig ist, dafs der leinölsaure Baryt sich

aus heifser weingeistiger Lösung fast nicht mehr ausscheidet, so waren die Barytbestimmungen obiger Verbindungen vielleicht gar nicht durch die Barytseifen trocknender Oelsäuren getrübt. Das Verhalten des Crotonöles zu salpetriger Säure, welche weder Erstarren desselben, noch einen Bodensatz darin bewirkt, berechtigt durchaus nicht zu dem Schlusse, die Glieder der fetten Säurereihe könnten nicht vorhanden sein. Es ist, wie mir Versuche ergaben, nur wenig trocknendes Oel erforderlich, um das Erstarren des Mandelöles durch salpetrige Säure zu verhindern; aufserdem ist auch diese Umänderung noch nicht von Gliedern unter $C_{36}H_{34}O_4$ gezeigt worden. Was das Trocknen des Crotonöles an der Luft betrifft, so ist dasselbe durchaus nicht hierin dem Mohn- oder Nufsöl nur ähnlich. Es waren vier Monate lang Croton- und Mohnöl auf Uhrgläsern sich selbst überlassen worden und dadurch ersteres wohl dicker und zähflüssiger, letzteres aber fast ganz trocken, fast pulverbar, geworden. Auch freie Crotonölsäure wurde lange Zeit der Luft ausgesetzt und dabei nicht die Bildung einer Haut auf der Oberfläche bemerkt. Es scheint somit das Trocknen betreffenden Oeles nur darin zu bestehen, dafs beim Ranzigwerden die so reichlich vorhandenen festen Säuren frei werden und dadurch das Oel, in dem sie sich lösen, dickflüssiger machen.

Bestandtheile der Unterlauge der Seife.

Oben wurde erwähnt, dafs sich bei der Verseifung unseres Oeles eine Unterlauge von fast schwarzer Farbe bildet. Beim Eindampfen derselben schied sich aufser Kochsalz, welches vom Aussalzen herrührte, auch ein schwarzer schmieriger Stoff in einzelnen Anhäufungen ab; mehr davon wurde erhalten, als die Lauge, Behufs Gewinnung darin enthaltener flüchtiger Säuren, mit Weinsäure versetzt wurde; dadurch wurde nämlich die schwarze Flüssigkeit augenblicklich ganz

farblos und war nur durch schmutziggelbliche Flocken getrübt, die beim Erhitzen der Flüssigkeit sich zu schwarzen aufschwimmenden spröden Massen vereinigten, die in Aether schwer löslich sind, jedoch leicht von alkalischem Wasser oder nur von Weingeist aufgenommen werden. Letztere Lösung wirkt nicht auf Lackmus, ebenso nicht hautentzündend. Wasser bildete, wie auch Aether, in der weingeistigen Lösung eine Trübung. Basische Metallsalze bilden damit Niederschläge, während Alkalien und alkalische Erden mit dem Stoffe lösliche weifse Verbindungen bilden. Das Harz wird erst bei 114° weich, bei höherer Temperatur giebt es reichliche weifse, leicht verdichtbare Dämpfe. Die Harzlösung wirkt nicht reducirend auf Kupferoxydsalze. Salpetersäure bildet damit keine Oxalsäure. — Da, wie gesagt, besprochener Körper bei der Verseifung seine Entstehung findet und da nach derselben Operation nirgends mehr ein blasenziehender Stoff aufgefunden werden kann, so lag der Gedanke nahe, jenes Harz sei ein Zersetzungsproduct des scharfen Stoffes; als diefs sich anders herausgestellt hatte, wurden die Versuche darüber nicht weiter fortgesetzt. Das Harz verdankt nämlich seine Entstehung einem anderen, schon erwähnten, ganz indifferenten Stoffe, der beim Kochen des weingeistigen Auszugs der Crotonsamen unter Wasserzusatz erhalten wurde; auch bei längerem Kochen von Crotonöl über Wasser wird er von diesem gelöst und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus. Er löst sich in Natron mit brauner Farbe, aber Essigsäure oder Salzsäure scheiden ihn unverändert wieder ab; in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist der Stoff beim Erwärmen löslich. Er ist frei von Schwefel und Stickstoff; er schwärzt sich leicht beim Abdampfen zur Trockne und in alkalischer Lösung bildet er beim Erhitzen das beschriebene Harz.

Die Crotonsäure.

Als die mit Weinsäure versetzte Unterlauge, die dadurch einen starken eigenthümlichen Geruch angenommen hatte, in einer Retorte erhitzt wurde, ging ein wässeriges Destillat über, welches theils durch eine flüchtige organische Säure, theils auch durch Salzsäure (aus Kochsalz der Lauge durch Weinsäure gebildet) sauer reagirte. Dieses Destillat wurde mit Baryt neutralisirt und abgedampft; der Rückstand wurde von Neuem mit verdünnter Weinsäure destillirt und erfuhr so oft die beschriebene Behandlung, bis das Destillat ganz salzsäurefrei war. Um nun ein neutrales Barytsalz der übergegangenen Säure zu erhalten, wurde in die mit Baryt übersättigte Lösung derselben Kohlensäure eingeleitet, bis die alkalische Reaction verschwunden war, wobei zugleich der Geruch der freien Säure zu bemerken war. Das Gleiche ist bei raschem Abdampfen der meisten Salzlösungen dieser Säure der Fall, während dabei meist schwerer lösliche basische Salze niederfallen.

Ein Theil der fast ganz zur Trockne abgedampften Barytverbindung wurde mit Phosphorsäurelösung von solcher Stärke, dafs sie bei 108° siedete, zusammengebracht. Die Crotonsäure erschien dabei als scharf getrenntes wasserhelles Oel, das auf jener siedenden Flüssigkeit aufschwamm ohne selbst im Geringsten Blasen zu bilden. Die mit Wasserdämpfen übergehende Säure wurde durch ein auf — 7° erkältetes Rohr geleitet, ohne darin Krystallbildung zu zeigen. In der Vorlage war die Säure in wenig Wasser in Form öliger Tröpfchen vertheilt, die durch mehr Wasser gelöst wurden; aber der geringste Gehalt desselben an irgend einem Salze verhinderte diefs.

Das Kali- und Natronsalz dieser organischen Säure zeigte sich an der Luft sehr zerfliefslich; nicht die Barytverbindung,

aber diese ist ebenfalls sehr leicht löslich in Wasser; etwas schwerer löslich ist das Magnesiasalz.

Das Barytsalz, durch Abdampfen der wässerigen Lösung in der Leere erhalten, bildete eine amorphe farblose klare Masse, die sich schlecht zur Analyse eignete; denn sie behielt immer einen starken Geruch nach freier Säure, oder nahm ihn vielleicht wieder, beim Beriechen an feuchter Luft, an. Eine damit vorgenommene Elementaranalyse gab für Kohlenstoff und Baryt Zahlen, die sich zu einander verhalten wie 7,2 Atomgewichte des ersteren zu einem des letzteren.

Mit vielen Metallverbindungen gaben oben genannte lösliche Salze Niederschläge, wobei fast immer der Geruch der freien Säure sich bemerkbar machte, was von theilweiser Bildung basischer Salze herkommen mag. Mit Eisenoxydulsalzen erhält man braungelbe Niederschläge, Kupferoxydsalze bilden hellblaue, die in kleinen Mengen fast weifs erscheinen. Die Analyse eines ausgefällten Kupfersalzes, das in der Leere über Schwefelsäure getrocknet war, gab das Verhältnifs 1 Cu auf 5,7 C.

Blei-, Quecksilber- und Silberlösungen gaben weifse Niederschläge. Ein durch salpetersaures Silber und crotonsauren Baryt gebildeter war nach dem Trocknen amorph, weifs, bräunte sich an der Sonne nur langsam, schneller bei 100°, und war in heifsem Wasser ziemlich löslich. Die Elementaranalyse ergab zwischen Silber und Kohlenstoff das Verhältnifs 1 : 10,7, wobei der Silbergehalt jedenfalls zu niedrig gefunden wurde, denn in der Umgebung des Platinschiffchens waren am Verbrennungsrohre deutlich Silberflecken zu bemerken. Die grofse Verschiedenheit der drei bis dahin analysirten Salze, besonders des Baryt- und Silbersalzes, liefs sich nicht gut damit erklären, dafs den Niederschlägen basische Salze beigemischt seien; sondern es war wahrscheinlicher, dafs die bisher untersuchte Crotonsäure ein Gemische

mehrerer Säuren sei. Am geeignetsten schien zu ihrer Trennung die theilweise Destillation, zu deren Ausführung das zur Trockne abgedampfte Barytsalz mit sehr starker Weinsäurelösung erhitzt und dabei nur der mit Wasser ganz zu Anfang übergehende Theil aufgefangen wurde.

Um aus diesem Destillat ein Silbersalz darzustellen, wurde dasselbe mit Silberoxyd gekocht und die Flüssigkeit heifs davon abfiltrirt; nach nochmaligem Kochen des Silberoxyds mit Wasser wurde noch ein zweites Filtrat erhalten.

Nach dem Erkalten hatten sich aus beiden Lösungen Krystalle abgeschieden, die herausgenommen und einer Verbrennung unterworfen wurden.

0,3558 Grm. derselben gaben 0,3649 Grm. Kohlensäure oder 27,96 pC. Kohlenstoff, ferner 0,1203 Grm. Wasser oder 3,75 pC. Wasserstoff, und 0,1871 Grm. Silber oder 52,61 pC., woraus sich berechnet, dafs auf ein Aequivalentgewicht Silber 9,6 Aequivalente Kohlenstoff kommen.

Die beiden obigen erkalteten Filtrate wurden darauf in der Leere bei Lichtabschlufs abgedampft und hinterliefsen dabei ziemlich viel eines in Prismen, die zu vereinzelten Warzen vereinigt waren, krystallisirten Silbersalzes. Beim Erhitzen schmolz es zu einem schwarzen Flusse, aus dem Dämpfe entbunden wurden, die der ursprünglichen Säure ähnlich rochen (vielleicht die wasserfreie Säure) und die Augen stark zu Thränen reizten.

Die Analyse der in beiden Gefäfsen enthaltenen Salze wurde getrennt vorgenommen und lieferte Zahlen, die zwar von den Procentgehalten obigen Salzes sehr abweichen, unter sich jedoch gut übereinstimmen.

Das erstere von ihnen gab von 0,4354 Grm. 0,3960 Kohlensäure oder 24,57 pC. Kohlenstoff, ferner 0,1027 Grm. Wasser oder 2,62 pC. Wasserstoff, und 0,2434 Silber oder 55,90 pC.

Das zweite gab von 0,4048 Grm. 0,3622 Grm. Kohlensäure oder 24,40 pC. Kohlenstoff, ferner 0,1024 Wasser oder 2,80 pC. Wasserstoff, und 0,2282 Grm. Silber oder 56,13 pC.

Die Ergebnisse beider Analysen deuten auf die Formel $C_8H_5AgO_4$, welche folgende Gehalte fordert :

		berechnet	gefunden	
C_8	48	24,87	24,57	24,40
H_5	5	2,59	2,62	2,80
Ag	108	55,95	55,90	56,13
O_4	32	16,59	16,91	16,67
	193	100,00	100,00	100,00.

Die gefundene Formel machte es wahrscheinlich, dafs die untersuchte Säure der Oelsäurereihe angehöre; es war daher zu versuchen, ob sie das characteristische Verhalten, das den Säuren genannter Reihe zukommt, zeige, nämlich ihre Spaltbarkeit durch schmelzendes Kali in Essigsäure und eine andere fette Säure, unter gleichzeitiger Wasserstoffentbindung. So kennen wir die Spaltung der Angelicasäure in Essigsäure und Propionsäure, der Pyroterebinsäure*) in Essigsäure und Buttersäure, und der Oelsäure in Essigsäure und Palmitinsäure.

Durch genannte Behandlung mufste die Crotonsäure, wenn sie derselben Reihe angehört, in zwei Aequivalente Essigsäure gespalten werden, nach der Formel : $C_8H_6O_4 + 2\,KHO_2 = 2\,C_4H_3KO_4 + 2\,H$.

Zum Versuche diente crotonsaurer Baryt, der durch geringen Wasserzusatz halbflüssig in kleinen Antheilen dem Kali zugesetzt wurde, während dieses nur kurze Zeit vorsichtig geschmolzen wurde. Nach dem Erkalten wurde der Tiegelinhalt mit Weinsäure destillirt und das Destillat, das ganz wie Essigsäure roch und deren Reaction zeigte, mit

*) Chautard, J. de Pharm. XXVIII, 192; Jahresber. f. 1855, 652.

Ammoniak gesättigt und langsam abgedampft, dann mit Silberlösung ausgefällt und darin der Silbergehalt bestimmt.

0,2519 Grm. des Niederschlages hinterliefsen 0,1637 Grm. Silber oder 64,98 pC., während sich für das essigsaure Silber 64,66 pC. berechnet. Die Crotonsäure ist also das Zwischenglied der Acrylsäure und Angelicasäure, mit denen sie auch viele Eigenschaften gemein hat, wie z. B. das Verhalten gegen Eisenoxydsalze. Acrylsaure Salze fällten dieselben rothbraun, während Crotonsäure dieselben braungelb und Angelicasäure sie dunkelgelb fällte *).

Eine Hauptstütze für die Richtigkeit der angegebenen Formel der Crotonsäure ergab sich aber daraus, dafs neben ihr noch Angelicasäure gefunden wurde. Als nämlich der mit Weinsäure gemischte ursprüngliche crotonsaure Baryt weiter abdestillirt wurde, so erschienen gegen Ende der Operation, da nur noch wenig Wasserdämpfe übergingen, ziemlich grofse wasserhelle Krystalle im Kühlrohre, und auch die Oeltropfen, die damit übergegangen waren, verwandelten sich nach einiger Ruhe in dieselben Krystalle.

Sie wurden gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und näher untersucht. Ihr Schmelzpunkt, der ihrer Durchsichtigkeit wegen schwer mit Genauigkeit zu treffen ist, wurde dem der Angelicasäure gleich gefunden. Der Geruch derselben war dem des früheren Destillates ähnlich; dieses besafs jedoch zugleich einen säuerlichen Geruch, der den Krystallen abging. Letztere wurden mit Silberoxyd und Wasser gekocht und die heifs abfiltrirte Flüssigkeit in

*) Buchner (d. Ann. XLII, 226) giebt in seiner Beschreibung der Angelicasäure an, sie gebe mit Eisenoxydsalzen einen fleischfarbenen Niederschlag, der dem benzoësauren Eisenoxyd zum Verwechseln ähnlich sei. Dieser offenbare Schreibfehler ist trotzdem, dafs jeder Chemiker das benzoësaure Eisenoxyd als einen bräunlichen Niederschlag kennt, in alle Lehrbücher der Chemie übergegangen.

der Leere eingedampft, wobei weifse schuppige Kryställchen hinterblieben, deren Silbergehalt durch Verbrennen von 0,1452 Grm. zu 53,03 pC. gefunden wurde, während sich für angelicasaures Silber 53,18 pC. berechnen.

Die Crotonsäure sowie die Angelicasäure sind im Crotonöle als Glyceride enthalten, denn aus dem durch weingeistiges Natron von allem Harze und freier Säure befreiten Oele liefsen sich dieselben fast in gleicher Menge, wie aus dem rohen Oele erhalten. Zur Aufsuchung des Glycerins wurde die mit Weinsäure versetzte und abdestillirte Unterlauge weiter eingedampft, wobei sich saures weinsaures Natron und Kochsalz ausschied. Die zuletzt auf ein kleines Volum gebrachte Flüssigkeit stellte einen dicken bräunlichen Syrup dar, der neben kleinen Mengen oben genannter Salze noch Weinsäure und viel Glycerin enthielt, zu dessen Erkennung die Probe mit saurem schwefelsaurem Kali diente.

Im Eingange wurde gesagt, dafs Brandes der Crotonsäure mit Bestimmtheit die hautentzündende Wirkung zuschrieb; wiederholte Versuche konnten mir jedoch diefs nicht bestätigen; auch hatte die freie Säure einen nicht auffallend scharfen Geruch; es war deshalb sicher, dafs die Schärfe des Oeles einem anderen Stoffe zukomme. Die Versuche zur Darstellung dieses letzteren blieben lange erfolglos, weil sie eines jeden Anhaltes entbehrten; diejenigen, welche zum Ziele führten, werden in folgendem Abschnitte beschrieben.

Der wirksame Theil des Crotonöles.

Als Crotonöl mit so viel weingeistigem Natron versetzt wurde, dafs sich dadurch eine Milch gebildet hatte, aus welcher das Oel nach einiger Zeit durch Wasserzusatz als obenaufschwimmende Flüssigkeit ausgeschieden wurde, so zeigte sich dieses Oel frei von aller Schärfe; der blasenziehende Stoff war demnach entweder zerstört worden, oder in der

unteren weingeistigen Lösung noch unverändert enthalten; wurde diese defshalb mit Salzsäure und Wasser versetzt, so wurde dadurch ein dunkelbraunes Oel, das von sehr starker Wirkung auf die Haut war, abgeschieden. Solches Oel mufste aufser dem betreffenden Stoffe auch alle freien Säuren des ranzigen Oeles enthalten, wefshalb seine weingeistige Lösung stark sauer reagirte; diese wurde so lange mit frischem Bleioxydhydrate versetzt, bis die saure Reaction ganz verschwunden war. Die dadurch fast farblose weingeistige Lösung enthielt noch den scharfen Stoff, während die aus dem Bleiniederschlage abgeschiedenen Säuren und Harze eine derartige Wirkung nicht hatten. Zu der neutralen weingeistigen Lösung wurde basisch essigsaures Blei gegossen und erwärmt; es bildete sich ein öliger Stoff, der aus Bleioxyd, Essigsäure und scharf wirkendem Stoffe bestand. Ein fester Niederschlag konnte dadurch nicht gebildet werden, eben so wenig wie durch Baryt- oder Magnesiaverbindungen. Trotz der unangenehmen Eigenschaften der Verbindung des Stoffes mit essigsaurem Blei, wurde so viel als möglich davon aus einer alkoholischen Lösung gebildet, worauf aus dem überstehenden Weingeist mit Wasser noch scharfer Stoff abgeschieden wurde. Diese letztere war in Allem jenem gleich, der sich aus der öligen Bleiessigverbindung mit Schwefelsäure ausscheiden liefs. Der auf beide Arten erhaltene scharfwirkende Theil des Oeles war zuerst ölig und wurde nach einiger Zeit sehr zähe, ohne dabei sein Gewicht zu ändern. Er hatte eine weingelbe Farbe, zu deren Verhütung vor der Ausscheidung desselben aus Weingeistlösung mit Wasser derselben etwas Natron zugesetzt wurde. Das so erhaltene farblose Oel konnte immer noch nur der Träger des wirksamen Stoffes sein; aber durch keine Behandlung war es möglich, einen Theil davon abzuspalten, der vom Ganzen verschieden gewesen wäre.

Keine Metallverbindung gab aus der weingeistigen Lösung einen Niederschlag. Glyceride waren, wie zu erwarten, ganz ausgeschlossen; bei Zersetzung des Stoffes durch Erhitzen traten vielmehr ganz milde Dämpfe auf.

Er enthielt nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Als er mit schmelzendem Natrium in Berührung gebracht wurde, trat heftige Gasentwickelung ein, die jedoch bald aufhörte, ohne dafs die rückständige harzige Masse ihre Schärfe aufgegeben hätte. Es war defshalb nicht unwahrscheinlich, dafs die Schärfe einem beigemischten Kohlenwasserstoffe zukomme; aber die mit Natrium behandelte Masse erwies sich durchaus nicht sauerstofffrei; ihre dicke harzige Beschaffenheit, die das Natrium noch bedeutend erhöht hatte, verhinderte die weitere Einwirkung desselben. Da die Ausdünstungen des Crotonöles so sehr scharf sind, so lag die Möglichkeit vor, durch Destillation zum Ziele zu kommen; aber ein Versuch zeigte, dafs in einem auf 50^{mm} Druck luftverdünnten Raume bei keiner Temperatur Etwas von einem farblosen Oele überdestillirt werden konnte; die Temperatur war dabei stufenweise erhöht worden, bis zuletzt die ganze flüssige Masse schwarz geworden war. Im Kohlensäurestrom war es ebenfalls unmöglich, Etwas überzudestilliren, selbst bei einer längere Zeit anhaltenden Temperatur von 130° bis 150°. Das Rückständige hatte dabei viel von seiner Wirkung eingebüfst, jedoch nur durch Zersetzung, denn der übergegangene Theil bestand aus einigen Tropfen reinen Wassers. Es ist demnach anzunehmen, dafs der scharfe Stoff selbst nicht flüchtig ist, sondern dafs er sich bei niedriger Temperatur in Wasser- oder Weingeistdämpfen löst, nicht aber in denselben höher erhitzten Dämpfen; ähnlich den Gasen, die in den durch Erwärmung dünner gewordenen Flüssigkeiten nicht mehr zurückgehalten werden. Um einen im scharfen Stoffe vorhandenen Aldehyd abzuscheiden, wurde jener lange mit

einer gesättigten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron in Berührung gelassen, ohne einer krystallinischen Masse Entstehung zu geben. Ebenso verhielt sich der Stoff, als in seine stark abgekühlte Lösung in absolutem Weingeist Ammoniak eingeleitet wurde.

Nach alle dem scheint der dargestellte wirksame Stoff ein isolirtes Individuum zu sein; er mag defshalb in folgender Beschreibung der Kürze halber einen Namen führen, und dafür ist seiner physikalischen Eigenschaften wegen der Name „Crotonol" vielleicht nicht unpassend.

Die eben ausgesprochene Meinung über die Individualität des Crotonols mufste von Elementaranalysen verschiedener Präparate eine wirkliche Entscheidung erwarten, wefshalb die Darstellung einiger, und zwar auf folgende Art, vorgenommen wurde:

Crotonöl wurde mit zur Milchbildung hinreichender Menge weingeistiger Natronlösung geschüttelt, darauf einige Stunden gelinde erwärmt und dann durch Zusatz von Wasser, oft auch von Kochsalzlösung, die milchbildenden Oeltheilchen an die Oberfläche gedrängt, wo sie sich zu einem zusammenhängenden Oele vereinigten. Dieses fette Oel wurde durch wiederholtes Filtriren durch ein nasses Filter vollkommen entfernt. Aus dem Filtrate schied Wasser und Salzsäure ein anderes Oel aus, welches in kalter weingeistiger Lösung mit frischem Bleioxydhydrat versetzt wurde; es entstand dadurch ein flockiger Niederschlag, der gegen Ende oft zu einer zusammenhängenden schmierigen Masse zusammenklebte. Als die saure Reaction vollkommen verschwunden war, wurde etwas Natron und viel Wasser zugesetzt, wodurch die Lösung erst milchig wurde, sich aber dann in eine klare Flüssigkeit und ein klares untersinkendes Oel schied. Um diefs zu erreichen war ein Zusatz von gröfseren Mengen Chlorcalcium zur weingeistigen Lösung oft unentbehrlich. Das nun so ab-

geschiedene Oel wurde auf einem nassen Filter einige Zeit mit Wasser abgewaschen, dann mit Aether gelöst und diese Lösung mit Wasser in einem Cylinderglase geschüttelt; die klare ätherische Lösung wurde abgehoben und in einer Schale in der Leere vom Aether befreit. Das Crotonol hinterblieb dabei als eine Masse, die an Zähigkeit dickem Terpentin glich. Die normale Zähigkeit stellte sich erst nach mehreren Tagen ein, ohne dafs noch Aether in dieser Zeit wäre entzogen worden. Es war farblos oder wenig weingelb gefärbt. Der Geruch war schwach und eigenthümlich. Nur ausnahmsweise wurde Crotonol in der Art verändert gefunden, dafs es einen unverkennbaren Geruch vom Absud der Senegawurzel hatte, oder dafs es im höchsten Grade moderig roch. Um die in dem Crotonöle vorhandene Menge Crotonols zu bestimmen, wurden 35 Grm. des durch die Presse gewonnenen Oeles verwandt und daraus 1,412 Grm. Crotonol erhalten, also gerade 4 pC. Die Ergebnisse der Verbrennung dieses Crotonols sind bei den nachfolgenden Analysen bei IV angeführt. Aufser ihm sind auf beschriebene oder wenig davon abweichende Art noch drei Präparate dargestellt und der Analyse unterworfen worden.

I. 0,2294 Grm. Crotonol lieferten 0,5908 CO_2 und 0,1889 HO.
II. a) 0,257 Grm. Crotonol lieferten 0,6418 CO_2 und 0,2158 HO.
II. b) 0,3608 Grm. Crotonol lieferten 0,924 CO_2 und 0,2970 HO.
II. c) 0,3717 Grm. Crotonol lieferten 0,9531 CO_2 und 0,3114 HO.
III. 0,4816 Grm. Crotonol lieferten 1,2322 CO_2 und 0,4053 HO.
IV. 0,2570 Grm. Crotonol lieferten 0,6561 CO_2 und 0,2240 HO.

Die empirische Formel, die diesen Ergebnissen am meisten entspricht, ist $C_{18}H_{14}O_4$. In folgender Zusammenstellung finden sich die Resultate der sechs mitgetheilten Analysen und die der Formel $C_{18}H_{14}O_4$ entsprechenden Gehalte auf 100 berechnet.

	I.	II.a)	II.b)	II.c)	III.	IV.	gef. Mittel.	berechn.
C	70,23	69,52	69,84	69,93	69,80	69,62	69,84	70,13
H	9,10	9.53	9,14	9,30	9,35	9,68	9,35	9,09
O							20,81	20,77
							100,00	100,00.

Was den näheren Aufbau des Crotonols betrifft, so ist dazu noch nicht der geringste Fingerzeig gegeben.

In seinen Eigenschaften nähert es sich am meisten den Alkoholen. Sehen wir das Crotonol als einen solchen an, so müfste es jedenfalls als ein mehratomiger angenommen werden, da noch das zweiatomige Glycol und das dreiatomige Glycerin destillirbar sind; freilich sind beide nur von niederem Kohlenstoffgehalt. In Bezug auf die Schärfe des Crotonols findet sich Analoges bei einbasischen Alkoholen, z. B. beim Phenylalkohol. Von den versuchten Spaltungen des Crotonols werden im folgenden nur die durch Alkalien und durch Säuren bewirkten als die wichtigsten erwähnt.

Kali- oder Natronlauge verwandelt das Crotonol beim Kochen in einen braunen harzigen Stoff, der ohne alle Wirkung auf die Haut ist.

Ein glattes Spaltungsproduct scheint durch Kochen mit Wasser oder noch besser mit ganz verdünnter Schwefelsäure zu entstehen, nämlich das schon oben erwähnte Moderöl.

Dieses geht in nicht geringer Menge über, wenn mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, in dem Crotonol vertheilt ist, destillirt wird; es schwimmt auf dem Destillate auf, ohne sich im geringsten zu lösen. Nur das zu Anfang übergehende Moderöl ist farblos, da es bald fast schwarz übergeht. Ohne die Hülfe von Wasserdämpfen ist es nicht destillirbar; denn in dem bis 50^{mm} Druck luftverdünnten Raume konnte selbst bei 200° nichts überdestillirt werden; aber es hatte sich dadurch geschwärzt und den Modergeruch

ganz verloren; auch war es dadurch in Aether viel löslicher geworden.

Die erhaltenen Mengen des Moderöles waren leider nicht so grofs, als dafs mit Erfolg Verbrennungen davon hätten gemacht werden können.

Bei der Darstellung dieses Oeles bleibt in der sauren Flüssigkeit der Retorte ein schwarzer harziger Stoff zurück, der mit Weingeist nur eine trübe Lösung bildet, aus welcher sich mit Bleiessig ein Niederschlag hervorbringen läfst.

Auffallend ist, dafs das reine Crotonol beim Kochen mit Wasser so leicht zersetzt wird, während Crotonöl sehr lange mit Wasser gekocht werden kann, ohne seine Schärfe zu verlieren. Der Gedanke lag nahe, in dem Oele sei das Crotonol mit einem anderen Stoffe zu einer beständigeren Verbindung vereinigt vorhanden (als zusammengesetzter Aether). Es konnte diefs jedoch nicht bestätigt werden, da das scharfe fettfreie Oel schon mit Lauge behandelt war, wodurch ein Aether zersetzt sein konnte.

Städeler*) hat früher aus dem Balsam der Anacardfrüchte, der ganz frei von Fetten ist, einen dem Crotonol sehr ähnlichen Stoff, das Cardol, dargestellt. Dieses Cardol war nicht an eine Säure gebunden; wohl aber lehrte uns Städeler eine dasselbe begleitende Säure, die Anacardsäure, kennen, welcher er eine dem Cardol sehr ähnliche Formel gab.

Wirkungen der Bestandtheile des Crotonöles auf den Organismus.

Alle Theile des Crotonstrauches besitzen giftige Eigenschaften, aber in besonders hohem Grade sind sie den Samen eigen. Setzt man sich den Ausdünstungen zerstofsener Cro-

*) Diese Annalen LXIII, 137.

tonsamen aus, so fühlt man bald darauf im Munde Prickeln, wie nach Pfeffergenufs, und an der Nase sowie um die Augen Entzündung. Ein Pferd soll durch 20 bis 30 Samen getödtet werden können, und Fische, in deren Wasser man einige geworfen hat, sollen sterben.

Ich habe drei kleine Fische in 4 Liter Wasser gebracht und dazu 8 zerstofsene Crotonsamen in einem Beutelchen gehängt, ohne dadurch die Fische tödten zu können.

Das Oel der Crotonsamen wird, wie bekannt, als Drasticum gebraucht. Mäfsige Gaben davon bewirken wässerige Durchfälle, während gröfsere den Tod herbeiführen in Folge von Gastrocolitis oder durch Gehirnlähmung.

Pelletier und Caventou theilen folgenden Vergiftungsversuch mit. Eine Amsel erhielt 4 Gran Crotonöl, welches sogleich Erbrechen bewirkte, während das Thier unter Convulsionen zuweilen klägliche Töne ausstiefs, immer schwächer wurde, aus After und Schnabel eine dicke dunkle Substanz von sich gab und darauf starb. Bei Untersuchung des Cadavers zeigte sich allgemeine Entzündung der Speiseröhre und des Darmes.

Brandes gab einem Sperling einen Tropfen durch Weingeist gewonnenen Oeles, worauf das Thier unter Zuckungen sich erbrach und starb.

Die genannten drei Chemiker glaubten die giftige Wirkung des Oeles, wenigstens zum Theil, der in ihm enthaltenen Crotonsäure zuschreiben zu dürfen, weil sie damit Vergiftungen bewirkt hatten; denn Pelletier und Caventou theilen mit, einem Raben etwas Crotonsäure gegeben und damit dessen augenblicklichen Tod herbeigeführt zu haben. (Vielleicht hatten sie die Flüssigkeit in die Luftröhre des Vogels gegossen und so den Erstickungstod bewirkt.) Auch einer Katze gaben sie davon; diese erholte sich jedoch wieder. Brandes gab von dem crotonsäurehaltenden Destillate

einem Hunde und sagt, es habe ihn Zittern und Erbrechen befallen, aber darauf sei er wieder genesen. Ein Sperling, dem er von derselben Flüssigkeit gab, starb nach 3 Stunden.

Um diese räthselhafte Eigenschaft der Crotonsäure, die, wie ich schon erwähnte, durchaus keinen Hautreiz hervorbringt, kennen zu lernen, wurde das Natronsalz derselben mit wenig Wasser in eine dickliche Lösung gebracht und drei Fröschen eingegeben, die ihre halbe Gröfse noch nicht erreicht hatten. Jeder erhielt ungefähr so viel, als höchstens zwei Gran der trockenen Verbindung entsprach. Wenige Augenblicke nach dem Genusse blieben sie ganz ruhig und nach 30 bis 40 Minuten waren sie gegen keinen Reiz mehr empfindlich, sie waren also todt.

Angelicasaures Natron, das aus Angelicawurzel erhalten war, übte auf Frösche die gleiche Wirkung, nur mit dem Unterschiede, dafs der Tod etwas später eintrat. Frösche in gleichen Zuständen, wie die zu diesen Versuchen benutzten, konnten durch grofse Gaben Glaubersalzes oder weinsauren Natrons, oder durch kleine Gaben Soda nicht getödtet werden.

Versuche mit Crotonsäure bei Warmblütern lieferten andere Ergebnisse, als bei den Fröschen. Einem halbausgewachsenen Kaninchen wurden oft wiederholt 2 CC. einer wässerigen Crotonsäurelösung, worin, wie ein Titrirversuch zeigte, 0,1 Grm. Säure enthalten war, gegeben; das Thier blieb jedoch ganz wohl; auch Durchfall war nicht eingetreten.

Die Crotonsäure ist demnach, besonders bei ihrer kleinen Menge im Oele, beim Genusse des letzteren ganz wirkungslos.

Der Hautentzünder des Crotonöles ist das Crotonol, wie sich bei seiner Darstellung genugsam zeigte, da diese seine Eigenschaft das einzige Mittel zu seiner Aufsuchung abge-

geben hatte. Es schien mir während der ganzen Untersuchung mehr als wahrscheinlich, dafs das Crotonol auf die Schleimhäute die gleiche Wirkung, nur in erhöhtem Grade äufsern müsse und defshalb das Oel ein so heftiges Drasticum sei; aber Versuche an Kaninchen zeigten, dafs dem nicht so sei, denn bis zu 0,1 Grm. Crotonol, in wenig Mandelöl gelöst, wurden wiederholt einem Kaninchen gegeben, ohne Durchfall herbeizuführen. Als das Thier getödtet und die Eingeweide untersucht wurden, zeigten sich dieselben nicht im mindesten entzündet. Das Crotonol ist demzufolge nur das Rubefaciens des Crotonöls, nicht aber das Laxans.

Zur Auffinduug des letzteren wurde das mit weingeistiger Natronlösung vom Hautentzünder befreite Oel einem Kaninchen gegeben, ohne Durchfall herbeizuführen. Es wurde nun der bei der Crotonolbereitung erhaltene Bleiniederschlag in Weingeist vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Der Weingeist hinterliefs darauf nach dem Abdampfen ein farbloses Oel, das mit Mandelöl gemischt einem Kaninchen gegeben wurde, aber auch dieses bewirkte nich Purgiren. Zuletzt wurde der oben kurz angedeutete krystallinische Stoff, der die dunkelbraune Farbe der Crotonölseife bewirkt, einem Kaninchen gegeben und war ebenfalls ohne Erfolg.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs durch die Behandlungen, denen ich das Crotonöl unterwarf, das Laxans desselben zerstört worden ist.

Die wichtigsten Ergebnisse der mitgetheilten Untersuchung sind folgende :

1) Der Weingeist wirkt bei Gewinnung des Crotonöles weniger als Lösungsmittel, als vielmehr als Verdrängungsmittel, da das gewöhnliche ranzige Oel wenigstens 23 Theile und

das reine fette Oel desselben 35 Theile 85procentigen Weingeists zur Lösung erfordert.

2) Das durch Weingeist gewonnene Oel hat stärkere entzündende Wirkung, als das durch die Presse erhaltene.

3) Die das fette Oel des Crotonöles bildenden Säuren :

a) von der fetten Säurenreihe, der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n}O_4$, sind Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$, Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$, Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$ und Laurinsäure $C_{24}H_{24}O_4$;

b) von der Oelsäurereihe, wahrscheinlich einige Glieder zwischen $C_{20}H_{18}O_4$ und $C_{24}H_{22}O_4$; aufser diesen Crotonsäure von der Formel $C_8H_6O_4$ und Angelicasäure $C_{10}H_8O_4$.

4) Alle in 3) genannten Säuren sind im nichtranzigen Oele als Glyceride enthalten.

5) Die Crotonsäure ist weder Hautentzünder, noch Purgirmittel.

6) Der Hautentzünder des Crotonöles ist ein harziger Stoff, das Crotonol, dessen Formel $C_{18}H_{14}O_4$ oder ein Mehrfaches davon ist.

7) Der oft eigenthümliche Geruch des nichtranzigen Crotonöles, der die gröfste Aehnlichkeit mit dem Absud von Senegawurzel hat, rührt von einem Zersetzungsproduct des Crotonols her. Ein anderes Zersetzungsproduct desselben ist das flüchtige Oel früherer Forscher.

8) Der hautröthende Stoff im Crotonöle, das Crotonol, hat nicht purgirende Wirkung; letztere Eigenschaft kommt einem anderen Stoffe zu, der nicht aufgefunden wurde.

Ueber die Darstellung der s. g. gemischten Aether; von *F. Guthrie**).

Bei Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Chloramyl in einer verschlossenen Röhre bei 100° erhielt Balard eine bei 112° siedende ätherartige Flüssigkeit, welche er als Amyloxyd beschrieb. Williamson vermuthete auf Grund dieses Siedepunkts, das so erhaltene Product möge Aethylamyläther C_4H_5O, $C_{10}H_{11}O$ gewesen sein, da der von ihm durch Einwirkung von Jodamyl auf Aethyloxyd-Kali oder von Jodäthyl auf Amyloxyd-Kali dargestellte gemischte Aether bei derselben Temperatur siedet.

Nach Williamson bildet sich dieser gemischte Aether auch bei Einwirkung von Schwefelsäure auf eine Mischung der beiden entsprechenden Alkohole. Da ich ziemlich grofser Mengen jener Aetherart bedurfte, versuchte ich sie auf die letztere Art darzustellen, aber nachdem ich das Verfahren mehrfach abgeändert und grofse Mengen der gemischten Alkohole angewendet hatte, mufste ich davon abstehen; denn obgleich das Product den characteristischen Geruch des gemischten Aethers hatte, konnte ich doch daraus eine Flüssigkeit von constantem Siedepunkte nicht abscheiden. Es scheint dies darauf zu beruhen, dafs die für die Aetherificirung des Aethylalkohols gerade hinreichende Temperatur schon eine tiefer eingreifende Zersetzung des Amylalkohols hervorbringt, wobei Amylen gebildet oder selbst schweflige Säure entwickelt wird.

Der von Balard angestellte Versuch schien nun die Möglichkeit anzugeben, wie man, und in ergiebiger Weise,

*) Phil. Mag. [4] XIV, 186.

jenen gemischten Aether bereiten könne. Folgende Abänderung jenes Versuchs führte in der That sehr befriedigend zum Ziel.

Eine Retorte, die mit einer aufwärtsgerichteten Kühlröhre versehen war, wurde zur Hälfte mit Amylalkohol gefüllt. Diesem wurden etwa 2 Aequivalente fein gepulverten Aetzkalis allmälig in kleinen Portionen zugesetzt, und dann das Ganze während einer halben Stunde gekocht. Dem Inhalt der Retorte, der nun bei dem Erkalten erstarrte, wurde 1 Aequivalent Jodäthyl allmälig mittelst einer Trichterröhre zugefügt. Es trat sogleich Einwirkung ein, Wärme wurde frei und der Inhalt der Retorte wurde flüssig und kam zum Sieden. Die Einwirkung wurde 2 bis 3 Stunden lang sich selbst überlassen, dann aber durch Erwärmen in einem Wasserbade unterstützt. Nach mehrstündigem Digeriren zeigte sich in der Retorte kein Kochen mehr. Die klare Flüssigkeit wurde nun von dem Jodkalium und dem im Ueberschusse vorhandenen Aetzkali abgegossen und rectificirt.

Die Schnelligkeit, mit welcher der Siedepunkt von 100° auf 110° stieg, die Beständigkeit, mit welcher er sich in der Nähe der letzteren Temperatur hielt und die geringe Menge der rückständigen Flüssigkeit von höherem Siedepunkt bezeugten, wie vollständig die Einwirkung vor sich gegangen war. Die Menge des durch 6 Rectificationen gereinigten gemischten Aethers betrug in der That $\frac{2}{3}$ von dem Gewicht des angewendeten Amylalkohols. Der erhaltene gemischte Aether siedete bei 111 bis 113° und ergab die Zusammensetzung:

	gefunden (Mittel aus 2 Analysen)	berechnet C_4H_5O, $C_{10}H_{11}O$
Kohlenstoff	71,66	72,41
Wasserstoff	14,27	14,65.

Bei dieser Art zu operiren verbindet sich das bei der Bildung des Amyläthers aus dem Amylalkohol frei werdende

Wasser mit dem überschüssig vorhandenen Kali, so dafs keine Wasserentwicklung bemerkbar wird :

$$C_{10}H_{11}O,HO+2KO,HO+C_4H_5J=KJ+KO,2HO+C_4H_5O,C_{10}H_{11}O.$$

Es dürfte kaum zweifelhaft sein, dafs ähnliche Zersetzungen zwischen den Jodverbindungen anderer Aetherradicale und den Lösungen von Kali in den verschiedenen Alkoholen vor sich gehen; es wäre natürlich für die Darstellung gemischter Aetherarten nach diesem Verfahren stets die Auswahl so zu treffen, dafs der Siedepunkt des Products von denen des angewendeten Jodäthers und Alkohols möglichst verschieden sei. Der Vortheil dieses Darstellungsverfahrens beruht darin, dafs man bei ihm kein Kalium oder Natrium verbraucht.

Alle s. g. gemischten Aether lassen sich in dreifacher Weise betrachten, als Doppeläther $C_{2m}H_{2m+1}O$, $C_{2n}H_{2n+1}O$, oder als einfache Aether $\left.\begin{matrix}C_{m+n}H_{m+n+1}O\\C_{m+n}H_{m+n+1}O\end{matrix}\right\}$ äquivalent mit $C_{m+n}H_{m+n+1}O$, oder als Alkohole $C_{2(m+n)}H_{2(m+n)+1}O$, HO. Welche von diesen Betrachtungsweisen vorzuziehen sei, schien sich durch Einwirkung von Fünffach-Jodphosphor aufklären zu lassen. Ich liefs auf 1 Unze des wie oben angegeben dargestellten Aethylamyläthers 2½ Unzen Jod bei Gegenwart eines Ueberschusses von Phosphor, wie bei der Darstellung von Jodäthyl, einwirken. Es fand auch Einwirkung statt, und die abgegossene Flüssigkeit gab ein Destillat von gröfserem specifischem Gewicht als das des Wassers, aber bei nochmaliger Destillation zeigte diese Flüssigkeit keinen constanten Siedepunkt, und bei der Rectification liefsen sich zwei Flüssigkeiten von den Siedepunkten und allen anderen Eigenschaften des Jodäthyls und des Jodamyls isoliren. Nach den beiden letzteren unter den oben genannten Betrachtungsweisen sollte man die Bildung Einer Substanz $C_{m+n}H_{m+n+1}J$ oder $C_{2(m+n)}H_{2(m+n)+1}J$ erwarten; die Bildung von zwei ver-

schiedenen Jodverbindungen ist mit diesen beiden Betrachtungsweisen unverträglich und unterstützt die Richtigkeit der Formel $C_{2m}H_{2m+1}O$, $C_{2n}H_{2n+1}O$.

Mittheilungen aus dem Laboratorium; von *R. Bunsen.*

1. Darstellung reiner Cerverbindungen.

Die merkwürdige Eigenschaft des Manganoxyduls, durch Glühen mit Magnesia oder Zinkoxyd bei Luftzutritt in Oxyd überzugehen, welches sich zu einer feuerbeständigen Verbindung mit der stärkeren Basis vereinigt und von dieser durch verdünnte Säuren getrennt werden kann, machte es sehr wahrscheinlich, dafs auch das Ceroxyd ein ähnliches Verhalten zeigen würde. Eine Bestätigung dieser Vermuthung mufste um so wichtiger erscheinen, als sich mit der bisher noch nicht gelungenen Darstellung oxydulfreier Ceroxydlösungen ein einfacher und sicherer Weg zur Trennung des Cers von den anderen damit vergesellschafteten Metallen fast von selbst darbietet.

Herr Vogler aus Ems hat daher auf meine Veranlassung einige Versuche in dieser Beziehung angestellt und ist dabei auf die im Folgenden beschriebene Methode geführt worden, durch welche die Darstellung vollkommen reiner Cerverbindungen auf die einfachste Weise bewerkstelligt werden kann.

1 Theil fein zerriebenes Ceritpulver wird wie gewöhnlich mit concentrirter Schwefelsäure zu einem consistenten Brei angerührt und erwärmt. Die Masse schwillt dabei be-

deutend auf, und nach vollendeter Einwirkung erhält man ein graues Pulver, welches die Erden und Oxyde des Fossils als schwefelsaure Salze enthält. Dasselbe wird in einen hessischen Tiegel eingetragen und so lange der Rothglühhitze ausgesetzt, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser übergossen eine eisenfreie Lösung giebt. Das jetzt rothe sandige Pulver wird zuerst mit Wasser und dann durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen. Enthält die Lösung noch etwas Eisen, so fällt man dieses durch vorsichtige Neutralisation mit kohlensaurem Natron, und befreit dann die rückständige Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von Kupfer, Wismuth und Molybdän, welche darin enthalten zu sein pflegen. Die Lösung, welche aufser den Ceritoxyden jetzt nur noch etwas Phosphorsäure, Kalkerde, Yttererde und Magnesia enthält, kann unmittelbar zur Trennung des Cers benutzt werden. Sie wird zu diesem Zweck mit einem dem angewandten Cerite gleichen Gewichte eisenfreien Bittersalzes vermischt, zum Sieden erhitzt und mit kohlensaurem Natron gefällt. Nach zwei- bis dreistündigem schwachem Glühen des erhaltenen, durch Decantation ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags wird alles darin enthaltene kohlensaure Ceroxydul in Oxyd verwandelt, welches sich vollständig und leicht mit den übrigen Oxyden in concentrirter Salpetersäure bei dem Erwärmen zu einer tief braunrothen Flüssigkeit löst. Diese enthält aufser einer kleinen Menge salpetersaurer Yttererde ein Doppelsalz von salpetersaurem Ceroxyd und Didymoxyd mit salpetersaurer Lanthanerde und Magnesia, welches in prachtvollen rhomboëdrischen Krystallen angeschossen erhalten werden kann und fast die intensive Farbe des sauren chromsauren Kali's besitzt. Die Rhomboëder*), welche die

*) Das Ceroxyd bildet mit den meisten Basen von der Form RO eine Reihe intensiv roth gefärbter salpetersaurer Doppelsalze, deren Untersuchung einer späteren Mittheilung vorbehalten bleibt.

Combination R — 0 P zeigen, bilden Endkanten von ungefähr 84° und lassen sich unzersetzt in Wasser lösen und umkrystallisiren.

Die Lösung, aus der diese rhomboëdrischen Krystalle sich absetzen, wird nach dem Verdünnen mit Wasser weder in der Kälte noch beim Kochen gefällt. Läfst man die rhomboëdrischen Krystalle auskrystallisiren, bis sich nur noch blätterige, Magnesia, Lanthan und sehr wenig Ceroxyd enthaltende, heller gefärbte Krystalle ausscheiden, so fällt schon bei dem blofsen Kochen der verdünnten Mutterlauge ein basisches Cersalz nieder, das sich aber auf Zusatz einer Lösung der rothen rhomboëdrischen Krystalle wieder löst, und welches daher nicht entsteht, so lange jene rothen Krystalle noch nicht aus der Flüssigkeit abgeschieden sind. Dieser aus der Mutterlauge durch blofses Kochen erhaltene Niederschlag besitzt nach dem Glühen, trotz der eigenthümlichen Bedingungen, unter denen er entsteht, doch alle Eigenschaften einer reinen Cerverbindung.

Um das Cer aus der rothen salpetersauren Lösung abzuscheiden, wird dieselbe mit viel Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit einer kleinen Menge Schwefelsäure so lange versetzt, als sich noch eine Vermehrung des entstehenden Niederschlags zeigt. Das Cer fällt dadurch sogleich völlig rein als ein basisches Oxydsalz in der Form einer gelblich-weifsen flockigen Masse nieder, die sich auf dem Filter nur schwierig, aber durch Decantation mit heifsem, etwas Schwefelsäure enthaltenden Wasser leicht und vollständig auswaschen läfst.

Die so erhaltene Cerverbindung, welche Schwefelsäure und Salpetersäure enthält, löst sich leicht in concentrirterer Säure zu einer gelben Lösung, die mit schwefliger Säure reducirt und mit reiner Oxalsäure aus saurer Lösung gefällt chemisch-reines oxalsaures Ceroxydul liefert. Dieses oxal-

saure Salz hinterläfst, an der Luft geglüht, ein weifses, kaum gelblich gefärbtes Oxyduloxyd, welches durch Behandlung mit heifser concentrirter Schwefelsäure in ein im Wasser lösliches Salz verwandelt werden kann, von Chlorwasserstoff, Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure dagegen nur wenig angegriffen wird. Mit Magnesia geglüht wird dieses Oxyd gewöhnlich nur theilweise wieder löslich, was darauf hindeutet, dafs die Gegenwart des Lanthanoxyds neben der Magnesia nothwendig ist, um die Umwandlung in Oxyd zu vermitteln.

Die Flüssigkeit, aus der das Ceroxyd abgeschieden worden, ist gewöhnlich von einer höheren Oxydationsstufe des Didyms tief röthlich-violett gefärbt und gleicht einer Lösung von übermangansaurem Kali. Bei Zusatz von Alkohol, Weinsäure, bei dem Filtriren durch Fliefspapier, und überhaupt bei Gegenwart von Reductionsmitteln verschwindet diese Farbe augenblicklich. Die von dem Cerniederschlage getrennte Lösung enthält noch erhebliche Mengen von Cer, die durch eine abermalige, der eben beschriebenen gleiche, Behandlung noch gewonnen werden können.

Dampft man die jetzt der Hauptmasse nach nur noch Lanthan, Didym und Magnesia enthaltende salpetersaure Lösung ab, so erhält man ein sehr schönes Doppelsalz dieser Basen, das in zollgrofsen Krystallen anschiefst und den Ausgangspunkt einer Reihe salpetersaurer Doppelsalze bildet, deren Untersuchung eben angestellt wird.

Herr J. Jegel aus Nürnberg hat Herrn Vogler's Versuche fortgesetzt und die beschriebene Methode noch wesentlich vereinfacht. Der ursprüngliche eisenhaltige, mit Schwefelwasserstoff behandelte Auszug der *nicht* bis zum Rothwerden erhitzten Ceritoxyde kann nämlich nach Zusatz einer *erheblichen Menge* Salzsäure noch einfacher sogleich durch Oxalsäure gefällt werden. Die dadurch erhaltenen

völlig eisenfreien oxalsauren Ceritoxyde bilden einen käsigen Niederschlag, der sehr schnell körnig wird und sich dann fast so leicht wie Chlorsilber durch Decantation auswaschen läfst. Wird derselbe getrocknet mit seinem halben Gewicht reiner Magnesia alba nafs zu einem consistenten Brei zusammengerieben und nach dem Trocknen in einer Porcellanschale, deren Boden über freiem Kohlenfeuer eben schwach glühend ist, einige Zeit unter stetem Umrühren erhitzt, so erhält man ein zimmtbraunes Pulver, welches alles Cer als Oxyd enthält, sich in heifser Salpetersäure leicht zu einer rothen Flüssigkeit löst, die zur Abscheidung des Ceroxyds, wie oben angegeben, benutzt werden kann. Will man das reine Ceroxyd, wie es oft für weitere Darstellungen wünschenswerth ist, frei von Schwefelsäure und nur salpetersäurehaltig abgeschieden erhalten, so genügt es, die rothe salpetersaure Lösung bis zur Syrupconsistenz einzudampfen und in einen grofsen Ueberschufs etwas salpetersäurehaltigen kochenden Wassers zu giefsen. Das gefällte basisch-salpetersaure Ceroxyd wird mit heifsem, etwas salpetersäurehaltigem Wasser durch Decantation ausgewaschen und das Waschwasser, sowie die Mutterlauge wieder zur Syrupconsistenz eingedampft, um von Neuem auf dieselbe Weise behandelt zu werden, bis fast alles Ceroxyd ausgeschieden ist. Der Zusatz von etwas Säure zu dem Waschwasser ist unumgänglich nöthig, da die gefällten basischen Salze in reinem Wasser ziemlich löslich sind. Man bewahrt sie zu weiteren Darstellungen am besten unter Wasser auf, da sie nach dem Trocknen oder Glühen in Säuren unlöslich werden.

2. Ceroxyde.

Es besteht noch immer ein Zweifel darüber, ob der Körper, welcher durch Glühen des oxalsauren, salpetersauren und kohlensauren Ceroxyduls, sowie des Ceroxydulhydrats bei freiem Luftzutritt erhalten wird, Ceroxyd oder Ceroxyduloxyd ist.

Die folgenden Versuche zeigen, dafs wenn man aus völlig reinen Cerverbindungen dargestelltes oxalsaures Ceroxydul bei Luftzutritt in einem Platintiegel glüht, kein Oxyd, sondern ein Oxyduloxyd zurückbleibt, welches weifs ist, mit einem kaum erkennbaren Stich in das rein Citronengelbe, der nur bei Tageslicht, nicht aber bei Kerzenlicht bemerkbar ist. Erhitzt färbt sich diefs Oxyd tief orangeroth und nimmt nach dem Erkalten wieder unverändert seine ursprüngliche Farbe an. Concentrirte kochende Schwefelsäure löst den Körper zu einem orangerothen Salz, das bei dem Erkalten hellgelb wird und sich im Wasser mit gelber Farbe löst. Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure wirken selbst kochend nur wenig darauf ein. Bei dem Glühen in Wasserstoff geht die gelblich-weifse Farbe bleibend in Olivengrün über, ohne dafs eine Gewichtsabnahme bemerkbar wird. Dieses Oxyduloxyd besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich schon in der Kälte und leichter noch bei dem Erwärmen in einem Gemenge von Jodkalium und Salzsäure unter Erhitzung und Ausscheidung von Jod zu lösen. Diese Eigenschaft läfst sich benutzen, um die Zusammensetzung desselben zu ermitteln. Da aber immer noch über das richtige Atomgewicht des Cers Zweifel bestehen, so hat Herr Jegel auch dieses noch mit Hülfe jener Reaction bestimmt. Es wurde dazu zunächst das neutrale schwefelsaure Ceroxydul benutzt, welches nach fol-

gender Methode rein dargestellt und analysirt werden kann. Man digerirt das nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellte chemisch reine basisch-schwefelsaure Ceroxyd bis zur völligen Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ein, erhitzt den Salzrückstand bis zur Verjagung aller überschüssigen Schwefelsäure, und krystallisirt das Salz zweimal aus Wasser um.

1,5726 Grm. des so bereiteten nur lufttrockenen Salzes in Wasser, das mit etwas Salzsäure angesäuert war, gelöst, gaben mit Oxalsäure gefällt nach zweitägigem Stehen in der Wärme einen Niederschlag von oxalsaurem Ceroxydul, der nach dem Glühen im offenen Tiegel 0,7899 Grm. reines sandiges gelblichweifses Ceroxyduloxyd zurückliefs. Durch Ammoniak konnte in der gefällten Flüssigkeit selbst nach längerem Stehen keine Spur von Ceroxydul mehr nachgewiesen werden. In der stark angesäuerten Lösung erzeugte Chlorbaryum einen Niederschlag von 1,6185 schwefelsaurem Baryt, der erst nach 24 Stunden abfiltrirt wurde und bei weiterer Prüfung keine Spur von oxalsaurem Baryt enthielt. 0,2760 Grm. des erhaltenen Ceroxyduloxyds wurden mit chlorfreier Salzsäure und reinem Jodkalium hermetisch in ein Glaskölbchen eingeschmolzen, welches so wenig Luft enthielt, dafs deren Sauerstoffgehalt nicht 0,0003 Grm. betragen konnte. Nachdem Alles gelöst war, wurde der dem vorhandenen Oxyd entsprechende abscheidbare Sauerstoff s nach der im LXXXVI. Bande (S. 265) dieser Annalen von mir angegebenen Methode mit Hülfe der Gleichung $s = \frac{0}{J} a (nt - t_1)$ jodometrisch bestimmt. Der Versuch gab $n = 2$; $t = 24{,}2$; $t_1 = 9{,}5$; $a = 0{,}0055886$, was folgende Zusammensetzung für das Ceroxyduloxyd ergiebt :

I.

Ceroxydul	95,04
Sauerstoff	4,96
	100,00.

Aus der Analyse des schwefelsauren Salzes mit Zugrundelegung dieser Zusammensetzung des geglühten Oxyds folgt ferner nachstehende procentische Zusammensetzung des auf wasserfreie Substanz berechneten Salzes :

II.

Ceroxydul	57,49
Schwefelsäure	42,51
	100,00.

Demnach ist das Atomgewicht des Cers aus dieser Analyse mit Hülfe der Sättigungscapacität der Schwefelsäure berechnet 576,3. Mit Zugrundelegung dieses Atomgewichts ergiebt sich dann ferner die atomistische Zusammensetzung des unter I. aufgeführten Ceroxyduloxyds :

	gefunden		berechnet
Cer	80,99	Ce_3	81,21
Sauerstoff	19,01	O_4	18,79
	100,00		100,00.

Der Versuch mit 1,6967 Grm. des schwefelsauren Salzes wiederholt gab :

0,8504 Grm. Ceroxyduloxyd

1,7500 Grm. schwefelsauren Baryt.

Für 0,3429 Grm. dieses Ceroxyduloxyds wurde erhalten $n = 4$; $t = 14{,}2$; $t_1 = 11{,}0$; $a = 0{,}005588$. Daraus folgt :

Ceroxydul	95,07
Sauerstoff	4,93
	100,00
Ceroxydul	57,46
Schwefelsäure	42,54
	100,00.

Atomgewicht des Cers 575,25.

Zusammensetzung des Ceroxyduloxyds :

	gefunden		berechnet
Cer	80,99	Ce_3	81,21
Sauerstoff	19,01	O_4	18,79
	100,00		100,00.

Nächst dem schwefelsauren eignet sich das oxalsaure Ceroxydul am besten zur Bestimmung des Ceratoms. Herr Jegel hat daher auch mit diesem noch einen Versuch angestellt. Das dazu benutzte Salz war aus einer mit schwefliger Säure längere Zeit gekochten Ceroxydullösung nach Zusatz von Salzsäure durch reine Oxalsäure gefällt. Da das so erhaltene Salz selbst bei 160° C., wo es schon anfängt zersetzt zu werden, seinen Wassergehalt noch nicht vollständig abgiebt, so wurde es wie das schwefelsaure Salz mit einem unbestimmten Wassergehalt nach dem Trocknen bei 100° C. analysirt. 0,3530 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen in einem Luftstrom 0,1913 Grm. Ceroxyduloxyd und gaben 0,0506 Grm. aufgefangenes Wasser. Für 0,1818 Grm. des erhaltenen Oxyduloxyds ergab die jodometrische Titrirung :

$$n = 1;\ t = 26{,}5;\ t_1 = 0{,}0;\ a = 0{,}0055886.$$

Diefs führt auf folgende Zusammensetzung :

Ceroxydul	94,87
Sauerstoff	5,13
	100,00.
Oxalsäure	39,98
Ceroxydul	60,02
	100,00.

Atomgewicht des Cers 575,65.

Zusammensetzung des Ceroxyduloxyds :

	gefunden		berechnet
Cer	80,83	Ce_3	81,21
Sauerstoff	19,17	O_4	18,79
	100,00		100,00.

Alle diese Versuche zeigen, dafs die Verbindung, welche bei dem Glühen des oxalsauren Ceroxyduls an der Luft entsteht, eine Zusammensetzung zeigt, die *innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche* der Formel $CeO + Ce_2O_3$ entspricht. Welche Vorsichtsmafsregeln bei der Bereitung des Oxyds zu beobachten sind, damit sich dasselbe am genauesten der Formel $CeO + Ce_2O_3$ in seiner Zusammensetzung anschliefst, wird sich leicht durch weitere, mit gröfseren Mengen von Substanz angestellte Versuche ermitteln lassen.

Die Abweichungen von dieser Formel sind indessen schon gering genug, um das Verhalten des Ceroxyduloxyds gegen jodkaliumhaltige Salzsäure zur jodometrischen Titrirung desselben, wo es *in Gemengen* vorkommt, benutzen zu können. Man wiegt zu diesem Zwecke die zu untersuchende Substanz in einem langhalsigen, gegen 10 bis 15 Cubikcentimeter fassenden Glaskölbchen ab, fügt einige Stückchen reines Jodkalium hinzu, zieht den Hals des Kölbchens vor der Glasbläserlampe zu einer engeren Oeffnung aus, füllt dasselbe bis nahe an die Halsverengerung mit chlorfreier und eisenchloridfreier Salzsäure, fügt ein Körnchen kohlensaures Natron hinzu, um die letzten Antheile Luft durch Kohlensäure zu verdrängen, schmilzt das Kölbchen vor der Lampe zu, erhitzt es im Wasserbade bis zur völligen Lösung der Cerverbindung, und bestimmt durch eine jodometrische Analyse den ausgeschiedenen Jodgehalt. Behält man die in Band LXXXVI, S. 265 dieser Annalen gewählte Bezeichnung für die Elemente der Titrirung bei, so ergiebt sich die Menge des vorhandenen Ceroxyduls x aus der Formel:

$$x = \frac{3\,(Ce+O)}{J}\,a\,(nt-t_1).$$

Von der Titrirung des Ceroxyds in seinen Verbindungen

wird später noch bei der Betrachtung des Oxydes selbst die Rede sein.

Die von Herrn Jegel ausgeführten Versuche geben mithin als Mittel der gefundenen Werthe (576,3, 575,3, 575,7) für das Atomgewicht des Cers 575,8. Diese Zahl dürfte dem wahren Atomgewicht des Cers schon sehr nahe kommen. Durch weitere eben in Ausführung begriffene Versuche wird dasselbe noch genauer festgestellt werden.

Die mitgetheilte Analyse des durch Fällung aus saurer Lösung erhaltenen oxalsauren Ceroxyds weicht bedeutend von der ab, welche Dr. Kjerulf*) für dasjenige Salz gefunden hat, welches durch Auflösen von Ceroxydulhydrat in Oxalsäure erhalten war. Die Uebereinstimmung des aus der vorstehend mitgetheilten Analyse berechneten Atomgewichts mit dem aus dem schwefelsauren Salze abgeleiteten zeigt indessen, dafs das von Kjerulf analysirte Salz eine basische Verbindung beigemengt enthielt. Da sich aber die Berechnung des Ceratoms aus der Kjerulf'schen Analyse auf die Voraussetzung stützt, dafs das Salz ein neutrales war, so konnte der a. a. O. gefundene Werth kein richtiger sein.

Die Ergebnisse der weiteren Untersuchungen über das nach der beschriebenen Methode bereitete reine Cer und seine Verbindungen behalte ich mir für eine spätere Mittheilung vor.

Heidelberg, den 8. November 1857.

---

*) Diese Annalen LXXXVII, 17; das. LXXXVI, 265.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Essigsäure; von *W. H. Perkin* und *B. F. Duppa**).

In seiner Abhandlung über die Monochloressigsäure**) giebt R. Hoffmann an, dafs Brom selbst im directen Sonnenlicht nicht auf Essigsäure einwirkt. Wir können diese Angabe bestätigen, wollen indessen hier kurz mittheilen, dafs es uns auf einem anderen Wege gelungen ist, eine Einwirkung jener beiden Substanzen auf einander zu bewirken.

Wird eine Mischung von 4 Vol. krystallisirbarer Essigsäure und 1 Vol. Brom in einer zugeschmolzenen Röhre auf 120 bis 130° erhitzt, so wird die Flüssigkeit farblos und bei dem Oeffnen der Röhre entweichen Ströme von Bromwasserstoffsäure. Die Flüssigkeit beginnt bei der Destillation manchmal, wenn sie noch gröfsere Mengen Bromwasserstoff enthält, schon bei 90° C. zu sieden; der Siedepunkt steigt dann bis zu 208°, und das bei letzterer Temperatur Uebergehende erstarrt in der Vorlage. Es ist *Bromessigsäure* $C_4H_3BrO_4$. Diese Säure krystallisirt in Rhomboëdern, ist sehr zerfliefslich und zersetzt sich bei jeder Destillation theilweise unter Entwickelung von Bromwasserstoff.

Das Silbersalz dieser Säure wurde bereitet durch Zusatz von etwas kohlensaurem Silber zu ihrer Lösung, um etwa noch vorhandene Bromwasserstoffsäure zu beseitigen, Filtriren, und fast vollständiges Sättigen des Filtrats mit kohlensaurem Silber, wo ein dichter krystallinischer Niederschlag entstand; die Flüssigkeit wurde dann abfiltrirt, die krystal-

*) Phil. Mag. [4] XIV, 217.

**) Diese Annalen CII, 19.

linische Masse mit kaltem Wasser gewaschen und im leeren Raume getrocknet. Eine wässerige Lösung dieses Salzes zersetzt sich langsam selbst bei gewöhnlicher Temperatur, unter Ausscheidung von Bromsilber; bei dem Kochen geht die Zersetzung rasch vor sich. Wird das trockene Salz bis zu etwa 90° erhitzt, so zersetzt es sich plötzlich unter Zurücklassung von Bromsilber, dem eine bei höherer Temperatur verkohlende Substanz beigemischt ist. Es scheint sehr leicht Feuchtigkeit anzuziehen. Es ergab 43,61 pC. Silber; theoretisch berechnen sich 43,9 pC.

Das Bleisalz krystallisirt in kleinen glänzenden Nadeln, die dem Licht ausgesetzt sich schwach röthlich färben. Es ist unlöslich in Wasser und wird bei längerem Kochen zu einer zähen unkrystallisirbaren Masse zersetzt. Es wurden in ihm 42,774 pC. Blei und 33,1 pC. Brom gefunden; die Formel $C_4H_2BrPbO_4$ verlangt 42,878 pC. Blei und 31,117 pC. Brom.

Eine Mischung von 1 Vol. Phenol und 2 Vol. Bromessigsäure wird bei fünfstündigem Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130° braun. Das Product giebt bei dem Neutralisiren mit Kali eine carminfarbige Flüssigkeit, welche die Kalisalze von zwei Säuren enthält, über die wir später weitere Mittheilungen machen werden. Hier wollen wir nur noch bemerken, dafs bei dem Erhitzen einer Mischung von Phenol, Essigsäure und Jod in zugeschmolzenen Röhren ein Product erhalten wird, welches Salze von derselben carminrothen Färbung bildet, und dafs auch ähnliche Säuren erhalten werden, wenn an der Stelle der Essigsäure eine mit ihr homologe Säure genommen wird. Ueber diese Säuren wie über die Bromessigsäure und hoffentlich auch über die Di- und die Tribromessigsäure denken wir bald vollständigere Angaben veröffentlichen zu können.

Ueber das Verhalten des Eisenchlorids zum Jodwasserstoff;

von *Carl Mohr.*

Die gegenseitigen Einwirkungen oxydirender und reducirender Körper sind in den letzten Jahren mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen und die daraus hervorgegangenen Resultate haben zum Theil sehr gute Methoden mafsanalytischer Bestimmungen zu Tage gebracht. Es hat sich auch ergeben, dafs nicht alle oxydirenden und reducirenden Agentien ein gleich starkes Oxydations- und Reductionsvermögen besitzen, so dafs nur einzelne reducirende Körper bei ihrer Einwirkung auf einzelne oxydirende eine analytische Anwendung erfuhren, oder eine mafsanalytische Combination bildeten.

Casselmann*) hat in seiner Arbeit über die Anwendbarkeit des sauren chromsauren Kali's als Oxydationsmittel, die Einwirkung desselben auf Zinnchlorür, Jodwasserstoff und schweflige Säure untersucht. Er fand, dafs die in concentrirter Lösung sich regelmäfsig zersetzenden Körper Abweichung zeigten bei Anwendung verdünnter Lösung. Wenngleich Casselmann die Wirkung des im Wasser enthaltenen, von der Luft herrührenden Sauerstoffs unberücksichtigt liefs, so zeigen doch seine Versuche, dafs über eine gewisse Grenze hinaus die chemischen Affinitäten schwächer werden, so dafs nur eine theilweise Zersetzung stattfindet.

Ein ähnliches Verhältnifs hatte ich Gelegenheit bei der Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Eisenchlorid zu beobachten. Wenn man zu einer mäfsig concentrirten Lösung

*) Diese Annalen XCVI, 129.

von Eisenchlorid eine reichliche Menge Jodkalium in Substanz zufügt, und das ausgeschiedene Jod mit wenigen Krystallen von schwefligsaurem Natron wegnimmt, so erhält man eine helle Flüssigkeit, die auf Zusatz von Cyankalium und Aetzkali eine klare Lösung von Blutlaugensalz darstellt. Wiederholt man jedoch den Versuch mit einer verdünnten Eisenchloridlösung, so wird man nach dem Zusatz von Cyankalium und Aetzkali stets ausgeschiedenes Eisenoxyd in Flocken bemerken. Ich unternahm es, einige analytische Belege aufzustellen, um über die Quantitäten Eisenchlorid, welche in fortschreitender Verdünnung der Zersetzung sich entzögen, einige Anhaltepunkte zu gewinnen.

Zu diesem Behuf kamen in Anwendung :

1) eine Lösung von Eisenchlorid, welche in 5 CC. 0,450 Grm. Fe_2Cl_3 enthielt;
2) eine zehendnormal-unterschwefligsaure Natronlösung (24,8 Grm. im Liter);
3) eine Jodkaliumlösung, die in 10 CC. 1 Grm. Salz enthielt.

Die Bestimmung geschah in folgender Art. Zu je einer Probe wurden 5 CC. Eisenlösung mit einer fein markirten Pipette in ein Becherglas fliefsen gelassen und nach dem Zusatz der verdünnenden Menge Wasser 10 CC. Jodkaliumlösung hinzugegeben. Die ausgeschiedene Menge Jod wurde mit der unterschwefligsauren Natronlösung bis zum Verschwinden der Jodfärbung ermittelt.

CC. Wasser	CC. S_2O_2NaO	pC. an Fe_2Cl_3	Verhältnifs von 1 Fe_2Cl_3 zu Volum Wasser
1) —	26,6	95,59	1 : 92,4
2) 10	25,6	92,37	1 : 110,2
3) 20	23,9	86,24	1 : 153,1
4) 40	21	75,77	1 : 168,8

Versuch 1) ist das Mittel von drei gut übereinstimmenden Proben.

Die zweite Versuchsreihe wurde mit einer doppelt so starken Eisenchloridlösung unternommen. 5 CC. enthielten 0,9 Grm. Fe_2Cl_3.

	CC. Wasser	CC. S_2O_3NaO	pC. an Fe_2Cl_3
1)	—	52	93,7
2)	20	48,5	87,5

Aus diesen Versuchsreihen geht hervor, dafs bei zunehmender Verdünnung die sich zersetzenden Quantitäten geringer werden. Die ausgeschiedene Menge Jod ist demnach in concentrirten Flüssigkeiten eine, dem Eisenchloridgehalt entsprechende, jedoch eine Verdünnung, welche über das angegebene Verhältnifs hinausgeht, bedingt nur eine partielle Jodausscheidung. Es werden demnach diejenigen Bestimmungen, welche der in Rede stehenden Reaction zu Grunde liegen, nur mit der gröfsten Behutsamkeit zu gebrauchen sein. Es betrifft diefs die Eisenbestimmung von Duflos*) und die Modification von Streng**). Eine eigenthümliche Erscheinung, welche diesen Bestimmungen jede Sicherheit wegnimmt, ist das Wiederauftreten der Jodreaction, wenn schon das ausgeschiedene Jod durch das unterschwefligsaure Natron bis zur Entfärbung gemessen war.

Die Nachbläuung tritt langsam in concentrirten Lösungen auf, in verdünnten jedoch so schnell und andauernd, dafs man den Punkt der Endreaction kaum festhalten kann. Die Erklärung ist folgende :

*) Bolley, technisch-chemische Untersuchungen S. 230.

**) Pogg. Ann. XCVI, 494.

Die Erscheinung der wieder auftretenden Jodabscheidung kann nur von unzersetztem Eisenchlorid respective Eisenjodid herrühren.

Da es sich nach meinen Versuchen herausgestellt hat, dafs mit zunehmender Verdünnung die ausgeschiedene Jodmenge abnimmt, so ist ersichtlich, dafs in concentrirten Lösungen weniger Eisenchlorid der Einwirkung des Jodwasserstoffes entzogen ist, als in verdünnten Lösungen. Diejenige Flüssigkeit, die noch am meisten Eisenchlorid enthält, wird am schnellsten eine erneuete Jodausscheidung bewirken und dieser Fall tritt gerade bei Anwendung verdünnter Lösungen ein.

Zur Vervollständigung der angegebenen Erklärung schien es von Interesse, den Verdünnungsgrad aufzusuchen, wo keine Jodausscheidung eintritt, wo Eisenchlorid und Jodwasserstoff ohne Einwirkung neben einander bestehen können.

5 CC. Eisenchloridlösung, enthaltend 0,0415 Grm. Fe_2Cl_6, wurden in steigender Verdünnung mit 5 CC. Jodkaliumlösung (0,5 Grm. Salz) versetzt und durch Zusatz von Stärkelösung die Intensität der blauen Farbe abgeschätzt.

1 Fe_2Cl_6	: 5060	Volume	intensive Bläuung.
1 „	: 7470	„	helle Bläuung.
1 „	: 9879	„	anfangs keine, nach wenigen Augenblicken schwache.
1 „	: 12289	„	keine Bläuung, erst nach längerer Zeit schwach eintretend.

Modificirt man das Verfahren dahin, dafs die Jodkaliumlösung zuerst und dann erst die verdünnende Menge Wasser zugegeben wird, so kann man reichlich verdünnen, ohne die Jodstärkebläuung wesentlich zu verringern. Die gemeinsame Erklärung dieser Beobachtungen geht demnach darauf hinaus, dafs durch das hinzugekommene Wasserquantum die Atome zu weit entfernt liegen, um eine Einwirkung hervorzurufen.

Nach der bisherigen Annahme soll Jod auf Eisenoxydulsalze ohne Einwirkung sein. Auch hier zeigt die Verdünnung eine Abweichung von dieser Angabe. Wenn man dasselbe Quantum Eisenvitriollösung, welches concentrirt kein Jod aufnimmt, vor oder nach dem Zusatz der Jodlösung mäfsig verdünnt, so werden namhafte Mengen von Jod verbraucht, ehe die Jodstärke erscheint. Es geht daraus hervor, dafs in einer verdünnten und neutralen Lösung eines Eisenoxydulsalzes Jod theilweise bis zu Jodid aufgenommen wird.

Ueber das Verhalten des Ferro- und Ferridcyankaliums zu Jod und Jodkalium;

von *Demselben.*

Die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Resultate über die Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Eisenchlorid wiesen die Umstände nach, unter denen die Affinitäten dieser beiden Körper zu einander durch mehrfache Ursachen eine Aenderung erlitten.

Wenn man die chemischen Affinitäten als die Resultirenden nicht nur der sich verbindenden Molecüle, sondern auch der aus der Zersetzung hervorgehenden betrachtet, so wird man auch der Concentration und der Verdünnung einen Einfluſs auf die chemischen Affinitäten in einer Reihe von Fällen beimessen können.

Wie die in vorstehender Abhandlung mitgetheilten Zahlenbelege erweisen, war die ausgeschiedene Menge Jod je nach der Tragweite der bedingenden Einflüsse verschieden.

Zur weiteren Bestätigung dieser Angaben schien es von Interesse, noch ähnliche Beispiele aufzuführen, und in dieser Absicht habe ich die Einwirkung des Jods und Jodkaliums auf das gelbe und rothe Blutlaugensalz untersucht. Die daraus hervorgegangenen Resultate führen darauf hinaus, dafs Verdünnungen und Temperaturverhältnisse nicht nur einen störenden Einflufs auf rein chemische Zersetzung ausüben, sondern auch gerade die entgegengesetzten Affinitäten zur Geltung bringen können.

Reaction des Jods auf Ferrocyankalium.

Bekanntlich nimmt eine Lösung von Ferrocyankalium reichlich Jod auf, unter Bildung von Jodkalium und Ferridcyankalium. Macht man den Versuch, indem man in eine mäfsig concentrirte Lösung eine Auflösung von Jod in Jodkalium so lange eintröpfelt, bis ein Ueberschufs davon erkannt werden kann, so enthält die Flüssigkeit neben Ferridcyankalium noch reichlich Ferrocyankalium. Diese Erscheinung ist unabhängig von der Verdünnung. Jod vermag demnach nicht Ferrocyankalium vollständig in Ferridcyankalium überzuführen, während Chlor die vollständige Umwandlung bewirkt.

Es verdient bemerkt zu werden, dafs die mit einem Ueberschufs von Jod versetzte Blutlaugensalzlösung auf Zusatz von Stärkelösung eine schmutzig-grüne Farbe annimmt, die sowohl beim Verdünnen, als auf Zusatz eines reducirenden Agens gegen Ende der rein blauen Jodstärke Platz macht.

Um den Einflufs der Verdünnung auf die Einwirkung des Jods zu Ferrocyankalium zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt.

0,5 Grm. krystallisirtes Blutlaugensalz wurden in 10 CC. Wasser gelöst und erhielten Volumina einer Jodlösung, wobei

die hinter einander folgenden Zahlen das jedesmalige Verschwinden und Wiederauftreten des Jodüberschusses anzeigen. Das Vorhandensein des Jodes wurde dadurch erkannt, dafs ein Tropfen der Lösung auf ein mit Stärkekleister bestrichenes Papier aufgetupft wurde.

0,5 Grm. Salz in 10 CC. Wasser gelöst erforderten 5,6 bis 6,6 bis 6,8 CC. Jodlösung.

0,5 Grm. Salz in 100 CC. Wasser gelöst erforderten 7,2 bis 8 bis 9,2 CC. Jodlösung.

Da Jod auf Ferrocyankalium angewandt keine quantitative Bestimmung bildet, so haben die angegebenen Zahlen nur durch ihre relative Beziehung Werth. Ganz dieselben Verhältnisse beobachtet man, wenn man die Ferrocyankaliumlösung durch zweifach-kohlensaures Natron alkalisch macht. Eine mit Salzsäure versetzte Ferrocyankaliumlösung erleidet durch Jod nur eine sehr unbedeutende Bildung von Ferridcyankalium.

Eine mit einer Lösung von Zinkvitriol versetzte Ferrocyankaliumlösung wird durch Jod nicht verändert und man beobachtet auf Zusatz von Stärkelösung sogleich das Auftreten der Jodstärke. Diese Erscheinung wird bei der Ferridcyanbestimmung benutzt werden.

Ueber das Verhalten des Jods zu Ferrocyankalium existirt eine Angabe von Preufs*). Derselbe beobachtete zwei krystallisirte Verbindungen, die erhalten wurden, wenn man in eine erwärmte Blutlaugensalzlösung eine Lösung von Jod in Jodkalium eingiefst. Die eine Verbindung, gebildet durch einen gröfseren Jodzusatz, stellt ein rothbraunes Magma dar, während die Mutterlauge einen die Augen und Nase reizenden Dampf ausstöfst (Jodcyan?). Die zweite Verbindung wurde erhalten, wenn der Jodzusatz beim Eintreten der

*) Diese Annalen XXIX, 323.

grünlich-gelben Nuancirung sistirt wurde. Die Verbindung stellt schwach gelb gefärbte, seideglänzende Blättchen dar und hat die Formel JK, Fe_2Cy_6 3K.

Ich habe die rothbraune Verbindung mehrfach dargestellt und fand, dafs nach Entfernung der Mutterlauge es nur die erwähnte Jod-Ferridcyankaliumverbindung in fein krystallinischem Zustande darstellte. Getrocknet stellt es ein schwach gelb gefärbtes Pulver dar, enthält Ferridcyan und scheidet auf Zusatz von Chlorwasser Jod ab.

Reaction von Jodkalium auf Ferridcyankalium.

Eine concentrirte Lösung von Ferridcyankalium wird auf Zusatz von Jodkalium eine je nach der Concentration reichliche Jodausscheidung hervorrufen. Eine verdünnte Ferridcyankaliumlösung scheidet auf Zusatz von Jodkalium kein Jod ab; eben so wird eine in der Concentration hervorgerufene Jodabscheidung durch blofses Verdünnen wirder weggenommen.

Diese Zersetzungen gehen nach zwei verschiedenen Formeln vor sich:

1) $2\,(FeCy_3\,2\,K) + J = Fe_2Cy_6\,3K,\,JK$;

2) $Fe_2Cy_6\,3\,K + JK = 2\,(FeCy_3\,2\,K) + J$.

Die Bedingungen, unter denen die Zersetzung nach der Formel 1) oder 2) vor sich geht, sind aus den vorhergehenden Angaben ersichtlich. Ich beschränke mich nur noch auf einen Hinweis, welcher zeigt, wie durch das Hinzukommen von Wärme die Zersetzung nach der entgegengesetzten Formel vor sich geht.

Eine in der Kälte mit Jod gesättigte Ferrocyankaliumlösung bedingt durch Erwärmen eine erneuerte Jodaufnahme unter Entstehung von Ferridcyankalium. Man kann die Flüssigkeit über der Spirituslampe abdampfen und den Procefs bis zu einer gewissen Grenze verfolgen, wo auch in der

Siedehitze Jod abgeschieden wird. Bringt man einen Tropfen dieser Lösung, bevor das letzterwähnte Stadium eingetreten ist, auf ein mit Stärkekleister bestrichenes Papier, so sieht man erst beim Erkalten die Jodstärkereaction auftreten.

Eine Lösung, nach der angegebenen Vorschrift dargestellt, zeigt in der Hitze die rein gelbe Farbe des Ferridcyankaliums, beim Erkalten eine braunrothe von ausgeschiedenem Jod.

Dieselben Erscheinungen, welche eine Ferridcyankaliumlösung auf Jodkalium ausübt, findet man wieder, wenn man die beiden Salze in allmälig steigender Verdünnung mit concentrirter Salzsäure versetzt. An einer bestimmten Grenze angekommen, wird unter den angegebenen Bedingungen keine Jodausscheidung stattfinden. Die Erscheinung der Nachbläuung trat bei diesen Versuchen ein und nahm jede Sicherheit über die Endwirkung weg. Die folgende Versuchsreihe wird darüber belehren.

4 Grm. Ferridcyankalium wurden in 100 CC. Wasser gelöst, und je 10 CC., enthaltend 0,4 Grm. Salz, in ein Becherglas auslaufen gelassen, und 0,5 Grm. Jodkalium, gelöst in 5 CC. Wasser, hinzugefügt. Nachdem die verdünnende Menge Wasser und wenige Tropfen concentrirter Salzsäure hinzugegeben waren, wurde die jodometrische Prüfung mit $\frac{N}{10}$ unterschwefligsaurer Natronlösung ausgeführt.

	CC. Wasser	CC. $\frac{N}{10}$ S_2O_3NaO	Grm. Fe_2Cy_6 3 K
1)	—	10,2	0,3359
2)	—	10,1	0,3326
3)	10	3,1	0,102
4)	20	1,5	0,0461.

Wenn man aber eine gewogene Quantität Ferridcyankalium mit Jodkalium in möglichst wenig Wasser löst und

Salzsäure zugiebt, so kann man die Flüssigkeit reichlich verdünnen, ohne die Fehlerquelle zu berühren, die sich bei der vorhergehenden Versuchsreihe ausgesprochen hat. Auf dieser Reaction beruht die von Lenfsen*) angegebene Ferridcyanbestimmung, wonach die jodometrische Prüfung nach Bunsen's bekanntem Verfahren ausgeführt wird.

Zur Controlirung dieses Verfahrens wurden 0,4 Grm. Substanz in wenig Wasser gelöst, mit Jodkalium und Salzsäure versetzt und in steigender Verdünnung das frei gewordene Jod durch die erwähnte S_2O_3NaOlösung ermittelt.

CC. Wasser	CC. $\frac{N}{10}$ S_2O_3NaO	Grm. Salz	in Procenten
1) —	12,5	0,4116	104,1
2) 50	12,2	0,4017	100,42
3) 100	11,9	0,3919	97,97
4) 150	12	0,3952	98,8
5) 200	12,4	0,4083	102,07

Beim Vergleichen der Zahlenwerthe zeigen sich merkbare Schwankungen in den Resultaten, meistentheils erhält man eher etwas zu viel als zu wenig. Selbst die Beleganalysen von Lenfsen gehen in mehreren Proben 1½ bis 2 pC. über den wahren Gehalt hinaus**). Als practisches Resultat geht aus diesen Versuchsreihen hervor, dafs man nicht vor dem Salzsäurezusatz verdünnen darf.

Aus dem Verhalten des Ferrocyanzinks zu Jod und dem des Ferridcyanzinks in salzsaurer Lösung läfst sich eine Methode der Ferridcyanbestimmung entwickeln, welche von den störenden Umständen nicht berührt wird. Da Ferrocyanzink von freiem Jod nicht angegriffen wird und Ferridcyanzink in Salzsäure etwas löslich ist, so findet bei Gegenwart von

*) Fresenius, quantitative Analyse, 3. Aufl., S. 554.

**) Siehe Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, Abtheil. I, S. 276.

Jodkalium der Austausch in fortschreitender Weise statt, bis alles Ferridcyanzink in Ferrocyanzink und Jod umgesetzt ist.

Hieraus ergiebt sich das practische Verfahren. Die gewogene Quantität Substanz wird in einer reichlichen Menge Wasser gelöst und Jodkalium, am besten in Substanz, zugegeben. Man setzt nun Salzsäure zu, bis die Säure entschieden vorwaltend ist, und einen Ueberschufs einer eisenfreien Zinkvitriollösung, stumpft alsdann mit einer kalt gesättigten Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron so weit ab, dafs ein mäfsiger Ueberschufs davon vorhanden ist.

Man läfst nun aus einer genau markirten Pipette ein überschüssiges Volum der S_2O_3NaO-Lösung zufliefsen und findet den Ueberschufs der letzten mit einer titrirten Jodlösung, nachdem man einige Cubikcentimeter einer klaren Stärkelösung besonders hinzugegeben hat. Nach dem Zusatz der unterschwefligsauren Natronlösung ist die Flüssigkeit von einem rein weifsen Niederschlag (Ferrocyanzink), ohne die geringste Beimischung von gelb, getrübt. Die Endreaction erscheint mit der gröfsten Schärfe und Bestimmtheit und verschwindet nach dem Eintreten nicht wieder.

Man sollte glauben, dafs es überflüssig wäre, die Ferrocyankaliumlösung mit Salzsäure anzusäuern und wieder durch eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron zu neutralisiren. Man könnte das Verfahren in so weit vereinfachen, wenn man der mit Jodkalium versetzten Ferridcyankaliumlösung ohne weiteres Zinklösung beimischte und das ausgeschiedene Jod nach dem bekannten Verfahren ermittelte. Mehrere in dieser Weise ausgeführte Proben haben gezeigt, dafs der entstandene Niederschlag noch etwas Ferridcyanzink enthielt, während die Jodbestimmung auch ein Manco anzeigte.

Die Beleganalysen weisen einen hohen Grad von Genauigkeit nach, der sich nach diesem Verfahren erreichen läfst.

Angewandt an Fe_2Cy_6 3K	CC. S_2O_2NaO	Gefunden	In Procenten
1) 0,478	14,51	0,4808	100,58
2) 0,9785	29,43	0,97803	99,95
3) 0,5645	17,22	0,5670	100,45
4) 0,182	5,492	0,18146	99,7
5) 0,2715	8,28	0,2726	99,59

Die Ferridcyanbestimmung hatte bisher nur einen technischen Werth, zu welchem Zwecke eine Methode von dieser Genauigkeit mehr als ausreichend wäre. Wie es scheint, gewinnt dieselbe noch eine mehr wissenschaftliche Bedeutung, da Kieffer *) kürzlich eine Morphinbestimmung darauf basirte. Es wird diese Modification der Ferridcyanbestimmung ihren Einfluss auf die Genauigkeit der Morphinbestimmung übertragen.

Coblenz, 6. November 1857.

Ueber die weniger flüchtigen Bestandtheile des Runkelrüben-Fuselöls;

von *A. Perrot* **).

Bekanntlich steigt bei der Destillation des Kartoffel- oder Runkelrüben-Fuselöls der Siedepunkt stets, von 80 bis 250° und darüber.

Ich versuchte, in den bei 80 bis 110° übergehenden Portionen die Anwesenheit des Propylalkohols nachzuweisen.

*) Diese Annalen CIII, 271.

**) Compt. rend. XLV, 309.

Durch wiederholte fractionirte Destillationen wurde eine gewisse Menge einer gegen 95° übergehenden Flüssigkeit erhalten; diese wurde mit concentrirter Chlorcalciumlösung behandelt und nach mehrtägigem Zusammenstellen mit trocknem kohlensaurem Kali über Aetzbaryt rectificirt. Bei dem nachherigen Versuch, diese Flüssigkeit in die entsprechende Jodverbindung umzuwandeln, erhielt ich Jodäthyl, Jodbutyl und eine sehr geringe Menge einer intermediären, gegen 100° übergehenden Jodverbindung, deren Analyse 21,17 pC. Kohlenstoff, 4,13 pC. Wasserstoff und 72,6 pC. Jod ergab; nach der Formel des Jodpropyls C_6H_7J berechnen sich 21,30 pC. Kohlenstoff, 4,14 Wasserstoff und 74,56 Jod. — Aus diesen Versuchen, für welche mehr als 60 Liter Runkelrüben-Fuselöl verwendet wurden, läfst sich schliefsen, dafs die Menge des darin enthaltenen Propylalkohols äufserst gering ist, wenn man überhaupt die Anwesenheit dieser Alkoholart in diesem Fuselöl als bewiesen betrachten kann.

Nach dem Abdestilliren des Amylalkohols aus diesem Fuselöl bleibt ein Rückstand, welcher bei 140 bis 300° übergeht. Vergeblich versuchte ich in demselben die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs nachzuweisen. Der einzige im freien Zustand darin enthaltene einfachere Bestandtheil geht gegen 200° über; seine Zusammensetzung, wie sie in mehreren Analysen gefunden wurde, kann durch die Formel $C_{12}H_{10}O_2$ ausgedrückt werden; diese Substanz ist specifisch leichter als Wasser und unangenehm riechend. Das Verhalten dieser Substanz gegen Phosphorsuperchlorid läfst sie nicht als den Alkoholen ähnlich constituirt betrachten.

Die anderen zwischen 140 und 200° übergehenden Substanzen wurden mit concentrirter Kalilösung auf 100° erhitzt. Nach 40 Stunden war die Einwirkung beendigt; eine obere Schichte liefs sich abgiefsen. Diese ging fast vollständig zwischen 94 und 135° über (Aethyl-, Butyl- und Amyl-

alkohol); nur äufserst wenig ging bei 140 bis 190° über und in dieser Portion wurde nach Caproyl- oder Caprylalkohol vergebens gesucht; das bei 190 bis 202° Uebergehende bestand aus der oben erwähnten Substanz $C_{12}H_{10}O_2$; bis der Siedepunkt auf 212° gestiegen, war Alles ohne Zersetzung übergegangen.

Die an das Kali getretenen Säuren wurden mittelst verdünnter Schwefelsäure frei gemacht und der fractionirten Destillation unterworfen. Das Sieden begann bei 200°; der Siedepunkt stieg auf 280 bis 290°; bei dieser Temperatur begann der Rückstand zu verkohlen und bei dem Erkalten wurde er zu einer festen Masse.

Durch fractionirte Destillation isolirte ich eine bei 255 bis 260° übergehende Substanz; diese reagirt sauer, erstarrt bei + 13° und schmilzt bei 18°; ihr specifisches Gewicht ist = 0,903 bei 21°; sie krystallisirt in matten weifsen Blättchen. Zwei Analysen der bei 255° übergegangenen Substanz gaben, die eine 68,72 pC. Kohlenstoff und 11,58 pC. Wasserstoff, die andere 68,20 pC. Kohlenstoff und 11,57 pC. Wasserstoff. Man kann diese Substanz als Pelargonsäure betrachten, welche 68,35 pC. Kohlenstoff und 11,39 pC. Wasserstoff enthält. Durch Behandlung derselben mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas wurde pelargonsaures Aethyl $C_{22}H_{22}O_4$ erhalten.

Leicht läfst sich auch noch eine zweite Säure, die Caprylsäure $C_{16}H_{16}O_4$ isoliren. Diese erstarrt bei — 3°, schmilzt bei + 5°, siedet bei 238°, und ergab das specifische Gewicht 0,905 bei 21°. Sie gab bei der Analyse 66,7, 66,3 und 66,69 pC. Kohlenstoff, 11,38 und 11,58 pC. Wasserstoff; nach der Formel berechnen sich 66,66 pC. Kohlenstoff und 11,11 pC. Wasserstoff.

Die niedrigeren Säuren, deren Siedepunkte zwischen 185 und 225° liegen und welche bei — 10° noch nicht erstarren,

finden sich in diesem Theile des Gemisches nur in sehr geringer Menge. Meine Analysen haben die Anwesenheit von Oenanthylsäure, Capronsäure und Valeriansäure sehr wahrscheinlich gemacht.

Bei Versuchen, welche ich mit Fuselöl von Weingeist, der aus Krappwurzeln bereitet war, anstellte, liefs sich eine gegen 210° übergehende Substanz isoliren, die bei 35° erstarrt und 77,08 pC. Kohlenstoff und 11,76 pC. Wasserstoff ergab; bei 50stündigem Erhitzen dieser Substanz mit Kalilösung auf 100° wurde sie nicht verändert.

Neue Beobachtungen über das Bor und einige seiner Verbindungen;

von *H. Sainte-Claire Deville* und *F. Wöhler*.

1. *Darstellung des amorphen Bors.* — Für die weiteren Versuche, die wir uns vorgesetzt hatten, war es vor Allem nothwendig, ein Verfahren zu finden, wodurch wir uns leicht gröfsere Mengen von Bor, wenn auch nur im amorphen Zustande, verschaffen konnten. Man erreicht diesen Zweck auf folgende Weise: 100 Gramm geschmolzener wasserfreier Borsäure, gröblich gepulvert, werden mit 60 Grm. Natrium in kleinen Stücken rasch gemengt, das Gemenge in einen bis zum vollen Glühen erhitzten Tiegel von Gufseisen gegeben und darauf sogleich noch 40 bis 50 Grm. schwach geglühtes Kochsalz geschüttet, worauf man den Tiegel bedeckt. Wenn die Reaction vorüber ist, rührt man die Masse, die das reducirte Bor in einem vollkommen flüssigen Gemenge

von Borsäure, borsaurem Natron und Kochsalz vertheilt enthält, mit einem Eisenstabe wohl um und gießt sie dann, glühend wie sie ist, vorsichtig in mit Salzsäure sauer gemachtes Wasser, welches in einem großen und tiefen Gefäße enthalten ist. Man hat dann nur noch das Bor abzufiltriren und mit salzsäurehaltigem Wasser alle Borsäure auszuwaschen, was nicht lange dauert. Zuletzt wascht man mit reinem Wasser aus, wobei unvermeidlich eine kleine Menge Bor durch das Filtrum geführt wird. Man läßt es auf porösen Steinen bei gewöhnlicher Temperatur trocknen; beim Trocknen in der Wärme läuft man Gefahr, daß es sich entzündet und verbrennt. Wir haben uns auf diese Weise über 500 Grm. amorphes Bor dargestellt.

Bekanntlich bildet es in diesem Zustande ein amorphes Pulver von unbestimmt grünlich-brauner Farbe. Erhitzt man es in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas, so zeigen einzelne Theile (nie die ganze Masse) ein ziemlich lebhaftes Verglimmen und scheinen dabei dunkler und dichter zu werden. Wenn diese Erscheinung nicht in einer Oxydation auf Kosten einer beigemengten Wasserverbindung besteht, so kann sie nur aus einer Zustandsänderung erklärt werden, ähnlich wie z. B. beim Chromoxyd.

2. *Verwandlung des amorphen Bors in krystallisirtes.* — Gleich wie man in dem geschmolzenen Eisen ein Mittel hat, um den Kohlenstoff aus seinem amorphen Zustand (als Holzkohle) in den krystallinischen (in Graphit) überzuführen, so hat man in dem schmelzenden Aluminium ein Mittel, das amorphe Bor in krystallisirtes zu verwandeln. Man verfährt auf folgende Weise: Ein kleiner hessischer Tiegel wird, wie bei der Verfertigung eines Kohlentiegels, mit amorphem Bor vollgefüllt, indem man es lagerweise so fest wie möglich eindrückt; dann wird bis zu einer gewissen Tiefe ein Loch ausgebohrt und in dieses eine 4 bis 6 Grm. schwere Stange

Aluminium gestellt. Der Tiegel wird, mit einem Deckel verschlossen, in einen gröfseren gestellt und der Zwischenraum mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver ausgefüllt. Nachdem auch der äufsere Tiegel wohl verschlossen und verklebt ist, wird er 1½ bis 2 Stunden lang einer Temperatur ausgesetzt, die hinreicht, um Nickel zu schmelzen.

Nach dem Erkalten sind in der Regel schon an der Oberfläche des Aluminiums schöne Borkrystalle zu bemerken. Man löst es in verdünnter Salzsäure auf, wobei alle eingeschlossenen Borkrystalle zum Vorschein kommen und ungelöst zurückbleiben. Nie zuvor haben wir sie von solcher Schönheit und Gröfse erhalten, und zwar vollkommen frei von fremder Einmengung. Die meisten waren dunkelbraun, durchscheinend, viele aber auch von lichter Hyacinthfarbe. Zugleich bildet sich hierbei auch graphitförmiges Bor in dünnen, undurchsichtigen, sechsseitigen Tafeln von blasser Kupferfarbe, die sich von den anderen Krystallen leicht abschlämmen lassen. In dieser Form scheint das Bor bei der hohen Temperatur flüchtig zu sein, wenigstens fanden wir in einigen Fällen oben in der Masse und selbst unter dem Deckel des Tiegels Gruppen von solchen sehr feinen metallglänzenden Blättchen, die nur durch Sublimation dahin gelangt sein konnten.

3. *Bor in Stickgas und Ammoniakgas.* — Das so eben beschriebene Verfahren, das amorphe Bor in krystallisirtes zu verwandeln, gab uns zugleich Gelegenheit die Beobachtung zu machen, dafs das Bor, gleich dem Titan, die merkwürdige Eigenschaft hat, sich in hoher Temperatur unmittelbar mit dem Stickgas der Atmosphäre zu verbinden. Wir fanden in der That das ganze übrige Bor, womit der Tiegel ausgekleidet und welches vom Aluminium nicht aufgenommen worden war, in eine graue, etwas zusammengesinterte Masse verwandelt, die sich im Wesentlichen als Stickstoffbor erwies.

Sie liefs sich beim Erhitzen an der Luft nicht mehr entzünden und entwickelte, mit Kalihydrat geschmolzen, eine grofse Menge Ammoniak. Sie war unveränderlich beim Glühen in Chlorgas, — ein auffallendes Verhalten, welches, wie der eine von uns schon früher zeigte *), dem Stickstoffbor eigenthümlich ist. Die graue Farbe rührte wahrscheinlich von Kohle aus dem Natrium her, denn beim Schmelzen mit Salpeter konnte die Masse fast ganz weifs erhalten werden.

Da auf diese Weise der gröfste Theil des Bors durch den die Tiegel durchdringenden Stickstoff der Ofenluft in Stickstoffbor verwandelt und dadurch wahrscheinlich auch die Ausbeute an krystallisirtem Bor, wenn es sich um dessen Darstellung handelt, verringert wird, so suchten wir diesen Uebelstand dadurch zu umgehen, dafs wir den Bortiegel mit dem Aluminium in einen zweiten Tiegel stellten und den Zwischenraum mit einem Gemenge von fein gepulvertem Rutil und Kohle ausfüllten, in der Hoffnung, das Titan werde allen Stickstoff aufnehmen und so dessen Zutritt zum Bor verhindern. Allein der Zweck wurde nur unvollständig erreicht, denn obgleich das Titan viel Stickstoff aufgenommen hatte und mit Kalihydrat nachher sehr viel Ammoniak bildete, so fand sich doch wieder fast alles Bor in Stickstoffbor verwandelt. Am besten wird es daher sein, Gefäfse von Porcellan anzuwenden.

Wir können noch bemerken, dafs wir in dem so gebildeten Stickstoffbor, namentlich da wo es unmittelbar das Aluminium berührte, jedesmal Drusen von mikroscopischen, vollkommen farblosen und durchsichtigen Krystallen beobbteten, die höchst wahrscheinlich krystallisirtes Stickstoffbor sind. Es war bis jetzt nicht möglich, sie frei von der übrigen Masse zur Untersuchung zu bekommen.

---

*) Diese Annalen LXXIV, 70.

Nach diesen Erfahrungen war das Verhalten des Bors in Ammoniakgas mit grofser Wahrscheinlichkeit vorauszusehen. Wir füllten ein langes Rohr mit amorphem Bor, das kurz zuvor in einem bedeckten Porcellantiegel zum schwachen Glühen erhitzt worden war, leiteten einen Strom von wohl getrocknetem Ammoniakgas hindurch und brachten dann das Rohr, sobald alle atmosphärische Luft ausgetrieben war, durch untergelegte Kohlen zum schwachen Glühen. Alsbald trat in dem Bor eine lebhafte Feuererscheinung ein, die sich bald durch die ganze Masse hindurch fortsetzte und längere Zeit dauerte, während dessen in grofser Menge Wasserstoffgas entwickelt wurde und aufgesammelt und angezündet werden konnte. Nach beendigter Operation fand sich das ganze Bor in hellgraues Stickstoffbor verwandelt. Das Bor hat also die Eigenschaft, sich unter Feuererscheinung mit dem Stickstoff des Ammoniaks zu verbinden.

Als fernere Bestätigung der ungewöhnlichen Affinität zwischen Stickstoff und Bor können wir noch anführen, dafs wir Borsäure vollständig in weifses, unschmelzbares Stickstoffbor verwandelt haben, dadurch, dafs wir sie, mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts reiner Kohle innig gemengt, in einem Porcellanrohr bis zum heftigsten Weifsglühen erhitzten und während dessen einen Strom von getrocknetem Stickgas darüber leiteten.

Man kennt also nun, wie man sieht, in dem Bor einen Körper, — und dasselbe ist der Fall mit dem Titan — vermittelst dessen der Stickstoff der Atmosphäre unmittelbar gebunden und dann in Ammoniak verwandelt werden kann. Vielleicht steht hiermit zunächst die Bildung des Salmiaks, den man in dem Krater von Volcano als beständigen Begleiter der Borsäure-Sublimationen findet, und das Vorkommen von Ammoniaksalzen in den Borsäure-Lagunen von Toscana im Zusammenhang.

4. *Bor in Wasserdampf.* — Wird amorphes Bor bis zum

Rothglühen in Wasserdampf erhitzt, so zersetzt es unter Erglühen das Wasser, es wird Wasserstoffgas frei und Borsäure gebildet, die sich zum Theil vom Bor weit entfernt im Rohr in wasserhaltigen Krystallen sublimirt, zum Theil auf dem Bor schmilzt und dessen vollständige Oxydation verhindert.

5. *Bor in Schwefelwasserstoffgas.* — Das Schwefelbor wurde bekanntlich zuerst von Berzelius dargestellt, der es durch Weifsglühen von Bor in Schwefelgas erhielt, wobei die Vereinigung unter Feuererscheinung stattfand. Er beschreibt es als einen weifsen Körper, der mit grofser Heftigkeit das Wasser zersetzt. Wir erhitzten amorphes Bor in getrocknetem Schwefelwasserstoffgas bis zum gelinden Glühen. Das Gas, in so starkem Strom es auch zugeleitet wurde, verschwand anfangs vollständig und es erschien dafür freies Wasserstoffgas. Die Zersetzung ging ohne Feuererscheinung vor sich. Nach beendigter Operation fand sich das Ende des Rohrs mehrere Zoll lang mit einem weifsen, glasartig geschmolzenen Sublimat von Schwefelbor belegt, welcher also die Eigenschaft hat, in einem Gasstrom flüchtig zu sein, gleich wie die wasserhaltige Borsäure im Wasserdampf flüchtig ist. Nach dieser Analogie könnte man indessen auch vermuthen, dafs dieses Sublimat in der That eine Verbindung von Schwefelbor mit Schwefelwasserstoff wäre, was noch zu untersuchen ist. Von Wasser wird es momentan mit grofser Heftigkeit in Borsäure und Schwefelwasserstoffgas verwandelt.

An der Stelle im Rohr, wo das Bor gelegen hatte, fand sich eine stark zusammengesinterte braune Masse, ein Gemenge von Schwefelbor und unverändertem Bor.

6. *Bor in Chlorwasserstoffgas.* — Auf das Verhalten des Bors zu Chlorwasserstoffgas waren wir ganz besonders gespannt, weil wir hierbei, nach der Analogie mit dem Silicium, die Bildung eines neuen Chlorürs und folglich auch die eines neuen Oxyds des Bors erwarten durften. Allein unsere Er-

wartung wurde getäuscht. Das Chlorwasserstoffgas wird bei der Temperatur, bei der es mit Silicium so leicht das neue Chlorür bildet, vom Bor nur langsam zersetzt, und das Product besteht, wie wir uns durch die Analyse überzeugten, aus dem gewöhnlichen, der Borsäure analogen Chlorid, BCl^3. Aber wir machten bei dieser Gelegenheit die Beobachtung, dafs es sich durch Abkühlung zu einem farblosen, leicht beweglichen, an der Luft dicke Dämpfe verbreitenden Liquidum condensiren läfst, das erst bei + 17° siedet. Am leichtesten bereitet man es durch Erhitzen von amorphem Bor in einem Strom von getrocknetem Chlorgas und Condensation in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz. Durch Rectification über Quecksilber ist es leicht vollkommen rein zu erhalten. Wir haben auf diese Weise über 100 Grm. dargestellt.

7. *Brombor.* — Es wurde direct aus Brom und Bor dargestellt. Es ist ein dem vorigen sehr ähnliches, sehr stark rauchendes Liquidum, welches bei 90° siedet.

Es existirt auch ein Oxychlorid, ein Oxybromid und ein Oxyfluorid, die wir später näher beschreiben werden. Dagegen gelang es uns nicht, ein Jodbor hervorzubringen.

8. *Bor als Reductionsmittel.* — Schmilzt man Chlorsilber oder Chlorblei bei Glühhitze mit Bor zusammen, so entweicht Chlorbor und die Metalle werden regulinisch abgeschieden. Auf gleiche Weise wird aus Bleiglanz das Blei reducirt und Schwefelbor gebildet. Aus schmelzender Phosphorsäure macht das Bor den Phosphor frei.

Wir schliefsen mit dem Bemerken, dafs eine Verbindung von Bor mit Wasserstoff nicht zu existiren scheint, dafs sie wenigstens nicht unter den Umständen gebildet wird, unter denen sich das Siliciumwasserstoffgas bildet.

Ueber die Aequivalentgewichte der einfachen Körper;

von *J. Dumas* *).

Die Aequivalentgewichte der einfachen Körper — d. h. die relativen Gewichte der wägbaren Partikeln, deren Verbindung alle in der Natur vorkommenden Substanzen entstehen läfst — sind meistens durch Berzelius mit einer solchen Genauigkeit bestimmt worden, dafs die von diesem Chemiker erlangten Resultate allen Bedürfnissen der practischen Chemie, selbst unter delicaten und verwickelten Umständen, genügen. Mit Hülfe dieser Aequivalentgewichtsbestimmungen läfst sich die richtige Aequivalentenformel zusammengesetzter Körper ableiten, und bei ihrer Anwendung ergiebt sich kein Anstand, wenn man von den bei einer Analyse unmittelbar erhaltenen Zahlen zu dem symbolischen Ausdruck der Zusammensetzung, der chemischen Formel, sich erheben will.

Nur der Kohlenstoff machte in dieser Beziehung eine Ausnahme von Erheblichkeit. Das Aequivalentgewicht dieses Elements war zu hoch angenommen worden und alle Formeln der an Kohlenstoff sehr reichen organischen Verbindungen, deren Analyse mit Genauigkeit ausgeführt war, mufsten defshalb unsicher oder unrichtig sein. Der Berichtigung des Aequivalentgewichts des Kohlenstoffs folgte die Revision der Formeln dieser Verbindungen; die zahlreichen Untersuchungen über organische Verbindungen, die jetzt vorliegen, haben keine Andeutung ergeben, dafs in den Grundlagen der Berechnung der analytischen Resultate noch etwas ungenau sei.

*) Compt. rend. XLV, 709.

Man könnte es hiernach für unnöthig halten, auf diesen in gewisser Beziehung erschöpften Gegenstand zurück zu kommen, aufser wenn es sich darum handelt, die Aequivalentgewichte neu entdeckter Körper kennen zu lehren oder die Aequivalentgewichte einer kleinen Zahl von Elementen genauer zu ermitteln, für welche früher diese Eigenschaft mit Anwendung von Substanzen, deren Reinheit zweifelhaft war, ermittelt wurde.

Doch hielt ich dafür, dafs es im Interesse der Wissenschaft liege, wenn eine allgemeine Revision der Aequivalentgewichte der chemischen Elemente durchgeführt werde. Diese Untersuchung beschäftigt mich seit längerer Zeit und wird voraussichtlich nicht vor dem Ende des folgenden Jahres beendet sein. Langwierige Arbeit und angestrengte Aufmerksamkeit sind nothwendig, sich die zu solchen Untersuchungen nöthigen mannichfaltigen Substanzen zu verschaffen, sich durch die Analyse davon zu überzeugen, dafs sie so rein sind wie es für diesen Zweck erforderlich ist, und dann mit ihnen die Operationen auszuführen, welche die Ableitung der genauen Bestimmung des Aequivalentgewichts gestatten.

Ich habe eine solche Revision defshalb für nothwendig gehalten, weil die die Aequivalentgewichte der chemischen Elemente ausdrückenden Zahlen nicht blofs Nutzen haben für den Techniker, der in ihnen die Anweisung und die Controle für seinen Betrieb findet, oder für den Chemiker, der mittelst ihrer die Resultate seiner Analysen in Formeln übersetzt, oder für den Physiker, dem sie die wahren Gewichtseinheiten angeben für welche die Eigenschaften der Körper vergleichbar sind — sondern weil diese Zahlen hinsichtlich der Regelmäfsigkeiten, die in ihnen stattfinden, der theoretischen Naturforschung neue und weite Aussichten eröffnen.

Berzelius, welcher diesem Gegenstand die experimentale Thätigkeit und das Nachdenken seines ganzen Le-

bens zugewendet hatte, war überzeugt geblieben, dafs die Beziehungen zwischen den Aequivalentgewichten der verschiedenen chemischen Elemente nur zufällig seien, und dafs anscheinende Regelmäfsigkeiten in dem Mafse weniger hervortreten, als die experimentalen Bestimmungen der Aequivalentgewichte eine gröfsere Genauigkeit erreichen.

Andererseits hatte ein englischer Chemiker, Prout, vor langer Zeit auf eine sonderbare Beziehung in den unter einander so verschiedenen Zahlen für die Aequivalentgewichte der einfachen Körper aufmerksam gemacht, dafs nämlich, wenn das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs als Einheit angenommen wird, die Aequivalentgewichte der anderen Elemente im Allgemeinen durch ganze Zahlen, und selbst meistens durch nicht sehr hohe Zahlen, auszudrücken sind.

Aufserdem erkannte man, dafs gewisse Aequivalentgewichte, namentlich der in ihren Eigenschaften sich am nächsten kommenden Elemente, unter sich gleich sind oder in sehr einfachen Verhältnissen, dem von 1 : 2 z. B., stehen.

Man erkannte weiter bei Betrachtung je dreier in ihrem chemischen Verhalten sich sehr nahe stehender Elemente, dafs das Aequivalentgewicht des einen oft sehr nahe das arithmetische Mittel der Aequivalentgewichte der beiden anderen ist.

Als ich 1851 in einer Sitzung der brittischen Versammlung zur Beförderung der Naturwissenschaften meine Ansicht über diesen Gegenstand auszusprechen veranlafst war, auf den ich oft genug die Aufmerksamkeit der Chemiker hingelenkt hatte, zeigte ich, dafs die Vergleichung der Aequivalentgewichte der chemisch unzerlegbaren Elemente häufig ähnliche gesetzmäfsige Beziehungen nachzuweisen scheine, wie die sind, die sich für die Aequivalentgewichte der zer-

legbaren Elemente, der Radicale der organischen Chemie, nachweisen lassen.

So liegen jetzt zwei Ansichten vor :

Die eine, welche Berzelius befolgt zu haben scheint, führt dahin, die unzerlegbaren Substanzen der unorganischen Chemie als unter sich aufser Zusammenhang stehende und von einander unabhängige Wesen zu betrachten, deren Molecule Nichts mit einander gemein haben, aufser ihre Beständigkeit, ihre Unwandelbarkeit und die ewige Dauer. Es gäbe eben so viele verschiedene Materien als chemische Elemente.

Die andere Ansicht läfst im Gegentheile die Annahme zu, dafs die Molecule der jetzt bekannten verschiedenen Elemente wohl durch eine einzige, in verschiedenem Grade condensirte Materie, den Wasserstoff z. B., gebildet sein könnten, wenn man nämlich die von Prout hervorgehobene merkwürdige Beziehung zwischen den Aequivalentgewichten der Elemente, und dafs dieselben Multipla von dem des Wasserstoffs seien, als richtig annimmt.

Die letztere Ansicht würde zu der Annahme führen, es können ähnliche Quantitäten dieser Einen Materie, bei verschiedener Anordnung der darin enthaltenen wägbaren Theilchen, Elemente von gleichem oder nahezu gleichem Aequivalentgewicht bilden, deren übrige Eigenschaften doch verschieden sind. — Diese Ansicht würde der Auffassung nicht widerstreiten, das Molecul eines Elements, das zwischen zwei andern aus derselben Familie in der Mitte steht, sei durch die Vereinigung zweier halber Molecule der letzteren gebildet. — Diese Ansicht würde endlich die unzerlegbaren Radicale der unorganischen Chemie als den zusammengetzten und ihrer Zusammensetzung nach bekannten Radicalen der organischen Chemie vergleichbar und ähnlich hinstellen und die ersteren als nur darin von den letzteren verschieden

ansehen lassen, dafs ihnen eine viel mächtigere und so grofse Beständigkeit zukommt, um die jetzt der Chemie zu Gebote stehenden Zersetzungsmittel als ungenügend, ihre Spaltung zu bewirken, erscheinen zu lassen.

Lassen sich diese Probleme — sicherlich die erhabensten welche die Chemie sich als Gegenstand wählen und lösen kann — mit Benutzung der von Berzelius mit so viel Ausdauer und Geschicklichkeit zusammengebrachten Aequivalentgewichtszahlen in Angriff nehmen? Ich glaube es nicht. Oft habe ich, wie es auch Cooke seinerseits gethan hat*), versucht, diese Zahlen zu vergleichen, zu combiniren und zu discutiren, in der Hoffnung irgend eine sichere Folgerung daraus ziehen zu können, aber mit keinem anderen Resultat, als dafs alles, was sich ergab, zweifelhaft blieb. Liefsen sich auch mehrere von den Aequivalentgewichtszahlen ohne weitere Abänderung derselben in einige wenige Reihen zusammenstellen, so waren doch für die meisten und gerade die am genauesten bekannten alle derartigen Versuche erfolglos.

---

*) Cooke (*Memoirs of the American Academy, new series, V*) hatte die Ansicht entwickelt, die Elemente zerfallen in sechs Gruppen und die Atomgewichte der Glieder einer jeden dieser Gruppen seien um Multipla derselben Zahl unter einander verschieden, gleich wie die Glieder einer Reihe homologer Substanzen in der organischen Chemie. Die eine Gruppe (darin O, Fl, Cl, Br, J, auch Cy) habe Atomgewichte $8 + n.9$; die zweite (O, S, Se, Mo, Te, V, W, Ta) Atomgewichte $8 + n.8$ oder $4 + n.8$; die dritte (O, N, P, As, Sb, Bi) Atomgewichte $8 + n.6$; die vierte (C, B, Si) Atomgewichte $6 + n.5$; die fünfte (Mg, Al, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Sr, Ba, Cd, Pt, Hg, Pb, Ag, Au u. a.) Atomgewichte $4 + n.4$ oder $2 + n.4$; die sechste endlich (H, Li, Na, K; für die 3 letzten Metalle verdoppelte Cooke die Atomgewichte) die Atomgewichte $1 + n.3$.

D. R.

Ich konnte nun weder die Fälle, wo solche durch ihre Genauigkeit, ihre Einfachheit und relative Häufigkeit bemerkenswerthen Beziehungen vorlagen, für reine Spiele des Zufalls erklären, noch das, was sie an Gesetzmäfsigkeit anzudeuten schienen, für ein allgemein gültiges Gesetz, da dafür die erheblichsten und wichtigsten Ausnahmen anzunehmen wären. Es blieb hier nur ein Ausweg, der mit der Methode der Naturwissenschaften in Einklang stand : das zu thun, was ich schon auf der brittischen Naturforscher-Versammlung vorgeschlagen hatte, nämlich das allgemeine Problem in Specialfragen zu zerlegen, die sich experimental in Angriff nehmen und bei directen Versuchen dem unparteiischen Ausspruch der Waage unterwerfen lassen.

Die Resultate dieser Untersuchungen lege ich hier vor.

Erste Frage. — *Sind die Aequivalentgewichte aller Elemente Multipla nach ganzen Zahlen von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs ?*

Die Aequivalentgewichte zweier Substanzen machen eine besonders auffallende Ausnahme von der Prout'schen Regel : das des Chlors unter den Metalloïden, das des Kupfers unter den Metallen. Für seltenere Substanzen kann die erste Bestimmung des Aequivalentgewichts als Annäherungszahl eine mit einem Bruch behaftete Zahl ergeben und eine spätere genauere Bestimmung diese zu einer ganzen Zahl berichtigen; in solchen Fällen kann die erste Bestimmung unsicher sein, sei es weil sie mit einer noch unreinen Substanz vorgenommen oder nach einer nicht hinlänglich genauen Methode oder mit einer allzu geringen Quantität ausgeführt wurde. Was aber das Chlor und das Kupfer betrifft, und namentlich das erstere, sind die vorliegenden Bestimmungen so zahlreich, die Verfahrungsweisen so umsichtig gewählt und die Untersuchungen so oft gerade in der Absicht angestellt worden,

die oben gestellte Frage zu lösen — dafs man neue Versuche in dieser Richtung als überflüssig betrachten könnte.

Da indessen das Aequivalentgewicht des Chlors bei vielen der von mir ausgeführten Bestimmungen als bekannt vorauszusetzen war, schien es mir nothwendig, es noch einmal zu controliren. Ich habe zu dem Ende es in folgender Weise möglichst direct auf das des Wasserstoffs bezogen.

Wird das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs = 1 gesetzt, so ist :

das des Sauerstoffs = 8, wie ich durch Versuche über die Zusammensetzung des Wassers bewiesen habe;

das des Kohlenstoffs = 6, wie ich durch Versuche über die Zusammensetzung der Kohlensäure, in meiner mit Stas gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit, dargelegt habe;

das des Stickstoffs = 14, wie ich durch Verbrennung des Ammoniaks und durch die des Cyans zeige, wobei ich die Aequivalentgewichte des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs als bekannt annehme;

das des Silbers = 108; Marignac's so genaue Versuche über die Zusammensetzung des salpetersauren Silberoxyds lassen in dieser Beziehung keinen Zweifel, wenn man sie unter Annahme von N = 14 und O = 8 berechnet.

Ich suchte also, wieviel Chlor von 108 Gewichtstheilen Silber aufgenommen werden, wenn sich dieses in Chlorsilber verwandelt. Zu diesem Zweck brachte ich in eine am einen Ende ausgezogene Glasröhre das reine gekörnte Silber, das in Chlorsilber umgewandelt werden sollte; ich leitete durch die Glasröhre einen Strom von reinem und trockenem Chlorgas und regulirte durch angemessenes Erhitzen die Verbrennung des Silbers im Chlorgas und das Schmelzen des gebildeten Chlorsilbers. Für eine solche Bestimmung sind nur drei Wägungen auszuführen : 1) die der luftleeren Röhre;

2) die der luftleeren Röhre nach dem Einfüllen des Silbers; 3) die der luftleeren Röhre mit dem gebildeten Chlorsilber. Mittelst eines mit der Röhre verbindbaren Hahns liefs diese sich luftleer machen und in diesem Zustande wägen; als Gegengewicht diente eine andere, der ersteren ganz ähnliche Glasröhre. Das Silber und das Chlorsilber werden somit im leeren Raume gewogen und man erhält ihre absoluten Gewichte.

Um die constanten Versuchsfehler zu vermeiden, welche unter denselben Umständen immer in demselben Sinne auftreten und Resultate sich ergeben lassen, die auch wenn sie ungenau sind grofse Uebereinstimmung zeigen, habe ich bei diesen Bestimmungen mit sehr verschiedenen Quantitäten Silber operirt. Zu dem ersten Versuch nahm ich etwa 5 Grm. Silber, zu dem zweiten 10 Grm. und zu dem dritten 20 Grm. Diese Vorsichtsmafsregel, deren Beachtung ich nochmals den mit genauen Bestimmungen beschäftigten Chemikern anempfehle, ist meines Wissens die am sichersten die constanten Fehler anzeigende. Um von der Richtigkeit einer Zahl überzeugt sein zu können, mufs diese nicht nur sich wiederholt unter denselben Umständen, sondern auch unter verschiedenen Umständen ergeben haben.

108 Grm. Silber brauchten, um zu Chlorsilber zu werden, 35,5 Grm. Chlor. Dieses Resultat ist in Uebereinstimmung mit den älteren Bestimmungen von Wenzel und Berzelius und mit den Resultaten der neueren, so genauen Versuche von Pelouze, Maumené und Marignac. Die Einfachheit des von mir eingeschlagenen Verfahrens dürfte alle Zweifel an dieser Bestimmung des Aequivalentgewichts des Chlors beseitigen, wenn deren nach den Arbeiten der eben genannten Chemiker noch geblieben sein könnten.

Das von Prout aufgestellte Gesetz ist somit kein allgemein gültiges; es pafst nicht auf das Chlor.

Die Versuche, welche ich über das Aequivalentgewicht des Kupfers angestellt habe, durch Reduction des Kupferoxyds und durch Umwandlung des Kupfers in Schwefelkupfer, ergeben dieses Aequivalentgewicht zwischen 31 und 32; aber die Resultate dieser Versuche sind noch nicht so übereinstimmend ausgefallen, dafs man daraus ein definitives Ergebnifs ableiten dürfte.

Es wird sich in dem weiteren Verlauf dieser Mittheilung zeigen, dafs die andern chemischen Elemente, mit welchen ich mich beschäftigt habe, sich dem Prout'schen Gesetz ohne Schwierigkeit unterordnen und dafs ihre Aequivalentgewichte genau Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs sind.

Wenn indessen auch nur eine einzige Ausnahme von diesem Gesetze mit Sicherheit nachgewiesen ist, darf man sich in jedem einzelnen Fall nicht auf die Untersuchung beschränken, ob die bei Aequivalentgewichtsbestimmungen erhaltenen Resultate sich einer ganzen Zahl mehr nähern als der zunächst vorhergehenden oder folgenden, sondern man mufs sich zu vergewissern suchen, ob die Resultate nicht constant nach einer mit einem Bruche behafteten Zahl convergiren.

Wenn sich das Prout'sche Gesetz nicht in seiner ganzen Allgemeinheit bestätigt, sofern nicht die Aequivalentgewichte sämmtlicher Elemente Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs sind, — folgt hieraus, dafs Prout die Geschichte der Wissenschaft nur mit einem Irrthume und nicht mit einer Wahrheit bereichert hat?

Ich glaube diefs nicht. Prout hatte erkannt, 1) dafs die Aequivalentgewichte der Elemente sich als Multipla nach ganzen Zahlen von einer gewissen Einheit betrachten lassen, und 2) dafs diese Einheit das Aequivalentgewicht des Was-

serstoffs, das kleinste unter sämmtlichen für die Elemente bekannten, zu sein scheint.

Der erste Theil des Prout'schen Satzes bleibt immer noch wahr. Die Aequivalentgewichte der Elemente sind sämmtlich Multipla nach ganzen Zahlen von einer gewissen Einheit; nur, wie es schon Marignac hervorgehoben hat dessen Ansicht ich hier entwickele, ist für das Chlor und für das Kupfer diese Einheit durch einen unbekannten Körper gegeben, dessen Aequivalentgewicht halb so grofs wäre als das des Wasserstoffs.

Wenn man weifs, dafs die Aequivalentgewichte aller in dieser Beziehung am genausten untersuchten Elemente, mit Ausnahme des Chlors und des Kupfers, durch ganze Zahlen ausgedrückt sind, mufs es natürlich scheinen, die Einheit kleiner anzunehmen, um die genannten Ausnahmen mit der Regel übereinstimmend zu machen, nicht aber die letztere zu läugnen, deren Existenz durch so viele Beispiele dargethan wird.

Sagen wir also, *dafs die Aequivalentgewichte der chemisch unzerlegbaren Substanzen fast sämmtlich Multipla nach ganzen Zahlen von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs sind, dafs indessen, wenn es sich um das Chlor handelt, die Einheit, mit welcher das Aequivalentgewicht dieses Elements zu vergleichen ist, halb so grofs als das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs ist.*

Zweite Frage. — *Giebt es Elemente, deren Aequivalentgewichte unter einander in dem Verhältnifs 1 : 1 oder 1 : 2 stehen?*

Die Antwort auf diese Frage scheint kaum zweifelhaft zu sein, wenn man auf eine Aequivalentgewichtstafel sieht; aber es ist so leicht, solche Verhältnisse durch kleine Abänderung von Aequivalentgewichten, innerhalb der Unsicher-

heitsgrenzen die den Bestimmungen zukommen, zu construiren, dafs sich meistens Nichts Sicheres schliefsen läfst.

Zum Beweis hierfür habe ich nur mitzutheilen, was sich mir bezüglich das Molybdäns und des Wolframs ergeben hat.

Für diese beiden Elemente nimmt man gewöhnlich an, dafs ihre Aequivalentgewichte in dem Verhältnifs von 1 zu 2 stehen, und bis in die letzte Zeit betrachtete man nur das als zweifelhaft, ob man dieselben durch die Zahlen 46 und 92 oder 47 und 94 auszudrücken habe.

Da ich es für leicht hielt, Molybdänsäure und Wolframsäure in beträchtlicher Menge und im reinen Zustande zu erhalten, und diese beiden Säuren durch Wasserstoff reducirbar sind, so wählte ich zuerst diese beiden Körper, um an ihnen die Prüfung der oben gestellten Frage zu versuchen. Ich wufste nicht, welchen Schwierigkeiten ich bei den Versuchen über das Wolfram begegnen sollte, die mich während mehrerer Monate beschäftigt haben und die ich mit Abänderung aller Umstände wiederholen mufste, bis ich alle Fehlerquellen beseitigt hatte.

Bei dem Molybdän traf ich auf keine erhebliche Schwierigkeit. Die Molybdänsäure war aus natürlich vorkommendem Schwefelmolybdän durch Rösten desselben in einem Strom von Sauerstoffgas dargestellt worden und bildete prächtige Krystalle von mehreren Centimetern Länge. Sie wurde in einem Schiffchen von unglasirtem Porcellan abgewogen. Die Reduction wurde zuerst bei niedriger Temperatur in einem Glasrohr eingeleitet um jede Sublimation von Molybdänsäure zu vermeiden; sie wurde in einer Röhre von unglasirtem Porcellan beendet, in dem Feuer eines gut ziehenden Windofens und bei so lange fortgesetztem Erhitzen, bis das in dem Porcellanschiffchen rückständige Molybdän im Verlauf mehrerer Stunden sein Gewicht nicht mehr änderte.

Das Aequivalentgewicht des Molybdäns ist, nach Versuchen die mit drei verschiedenen Proben Molybdänsäure angestellt wurden, = 48.

Für das Wolfram erhielt ich zuerst die widersprechendsten Resultate. Ich bereitete die Wolframsäure, die mittelst Wasserstoff reducirt werden sollte, durch mäfsiges Glühen des wolframsauren Ammoniaks; aber wenn ich eine grünlich gefärbte Wolframsäure erhalten hatte, konnte ich sie stundenlang in einem Strom von Sauerstoffgas oder von salpetrigen Dämpfen zum Rothglühen erhitzt halten, ohne dafs es mir gelang ihre Farbe zu verändern, und eine solche Säure gab mir das Aequivalentgewicht des Wolframs erheblich höher, als wenn ich den Versuch mit goldgelber Säure anstellte.

Um eine Wolframsäure von constanter Zusammensetzung zu erhalten, mufs man während ihrer Darstellung alle reducirenden Einflüsse vermeiden; denn ist sie einmal theilweise reducirt, kann man sie nicht wieder zu vollständig oxydirter Wolframsäure umwandeln, aufser durch vorgängige Ueberführung in wolframsaures Salz.

Will man sie aus wolframsaurem Ammoniak durch Glühen darstellen, so ist es unumgänglich nöthig, dafs dieses Salz deutliche und grofse Krystalle bilde. Besteht es aus dünnen seideartigen Prismen, so findet man stets in der daraus erhaltenen Wolframsäure hier und da grüne Flecken, sichere Anzeigen dafs theilweise Reduction stattgefunden hatte; und diefs zeigt sich auch, wenn man das Salz in dünne Schichten ausgebreitet hatte, und wie man auch die Temperatur und alle übrigen Umstände bei der Zersetzung abändern mag.

Aus deutlich krystallisirtem wolframsaurem Ammoniak erhält man hingegen eine ganz gleichförmige Wolframsäure von gelber, etwas in Orange ziehender Farbe, vorausgesetzt

dafs man das Salz nur in kleinen Portionen glüht, in dünnen Schichten in einer flachen Porcellanschale, die man in den vorderen Theil der Muffel eines Kapellenofens setzt. Zuletzt bringt man die Säure in die Mitte der Muffel und erhält sie hier im Rothglühen bis die letzten Spuren Ammoniak entwichen sind.

Man kann das wolframsaure Ammoniak auch mittelst Chlor zersetzen; man wascht die sich niederschlagende Wolframsäure zuerst mit chlorhaltigem Wasser, dann mit Wasser das mit Salpetersäure angesäuert ist; zuletzt trocknet man sie in dem Kolben, in welchem man sie darstellte.

Die Chemiker, welche vor mir die Reduction der Wolframsäure mittelst Wasserstoff versucht hatten, brachten diese Säure in Platinschiffchen. Ich habe bemerkt, dafs das reducirte Wolfram sich mit dem Platin vereinigt, es krystallinisch, grau, spröde und brüchig macht, so dafs man das Platin nachher pulvern kann. Ich habe von der Anwendung von Platinschiffchen abstehen müssen.

Glasirtes Porcellan begünstigt die Reduction der Wolframsäure zu einem Oxyd, welches der Glasur fest anhaftet und auf welches Wasserstoff weiter keine Einwirkung ausübt. Ich mufste somit auch die Anwendung solcher Porcellanschiffchen und selbst die der gewöhnlichen Porcellanröhren vermeiden, und eigens für diese Versuche Schiffchen und Röhren von unglasirtem Porcellan anfertigen lassen.

Endlich zeigt die Wolframsäure, die nicht flüchtig ist, eine solche Beweglichkeit der Theilchen, dafs diese viel mehr Schwierigkeiten in den Weg legt als die Flüchtigkeit der Molybdänsäure. Leitet man Wasserstoffgas selbst in sehr langsamem Strome über Wolframsäure, die in einer Porcellanröhre zum Rothglühen erhitzt ist, so findet man, dafs das durch den gebildeten Wasserdampf mitgerissene Wolfram die innere Wandung der Röhre bis auf eine Entfernung von

20 bis 30 Centimetern von dem Schiffchen grau gefärbt hat. Diese Fehlerquelle läfst sich nur in der Art vermeiden, dafs man die Reduction zuerst in einer Glasröhre bei sehr niedriger Temperatur einleitet und diese dann bis zum Erweichen des Glases steigert. Man beendet die Reduction in der unglasirten Porcellanröhre; in letzterer Röhre, eben so wie an den Rändern und im Innern des Schiffchens, darf sich keine Färbung zeigen. Ist letztere bemerkbar, so ist Wolfram mitgerissen worden, und die erhaltenen Resultate verdienen dann kein Vertrauen.

Nachdem es mir gelungen war, alle diese Fehlerquellen zu vermeiden, erhielt ich für das Aequivalentgewicht des Wolframs die Zahl 92 so constant, dafs kein Zweifel an der Genauigkeit dieser Zahl bleibt.

Das Molybdän und das Wolfram also — zwei Körper, die in allen chemischen Eigenschaften die gröfste Analogie zeigen und eben so in ihren physikalischen Eigenschaften die einfachsten Beziehungen, zwei Körper, deren spec. Gewichte in dem Verhältnifs von 1 zu 2 stehen, deren spec. Volume gleich sind und die mit einem Wort wie geschaffen dazu sind, ein Beispiel von Elementen abzugeben, deren Aequivalentgewichte in einfachen Verhältnissen stehen — haben die Aequivalentgewichte 48 und 92, Zahlen, zwischen welchen ein einfaches Verhältnifs nicht stattfindet.

Die Chemiker, welche ein einfaches Verhältnifs zwischen den Aequivalentgewichten dieser beiden Elemente annahmen, setzten, wie schon oben bemerkt wurde, diese bald = 46 und 92, bald = 47 und 94; da nun das Aequivalentgewicht des Wolframs nicht gröfser, als 92, zu sein scheint, müfste das des Molybdäns = 46 sein, während es doch = 48 ist. Mufs man hieraus schliefsen, dafs solche einfachen Verhältnisse, wie man sie für die Aequivalentgewichte des Molybdäns und des Wolframs angenommen hatte, überhaupt niemals stattfinden? Ich glaube diefs nicht.

In der That ist das Aequivalentgewicht des Schwefels = 16, wenn das des Sauerstoffs = 8 gesetzt wird.

Berzelius zwar, welcher immer etwas dazu hinneigte, die Existenz solcher einfacher Verhältnisse systematisch zu leugnen, betrachtete das Aequivalentgewicht des Schwefels als gegeben durch die Zahl 16,10 oder 16,06, auf Grund von Versuchen, die er selbst angestellt hatte, und zwar, nach der Zeit wo das Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs berichtigt worden war, um den von Prout aufgestellten Satz zu prüfen.

Ich glaube bezüglich des Aequivalentgewicht des Schwefels der Wahrheit näher gekommen zu sein, indem ich die Lösung dieses Problems in der möglichst einfachsten Weise versuchte. Ich habe zu bestimmen gesucht, wieviel Schwefel durch 5, 10, 20 Grm. reines Silber aufgenommen werde, wenn sich letzteres in Schwefelsilber umwandelt.

Zu dieser Umwandlung verwendete ich Schwefel, welcher durch dreimalige Destillation, dann durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Abwaschen mit einer geringen Menge dieser Flüssigkeit gereinigt war. 20 Grm. dieses Schwefels hinterliefsen bei dem Verbrennen in einer Porcellanschale keinen wägbaren Rückstand.

Das Silber befindet sich bei diesen Versuchen in einer schief geneigten Röhre, welche auch den Schwefel enthält, dessen Dampf auf das bis zum Rothglühen erhitzte Silber geleitet wird. Das Silber verbrennt in dem Schwefeldampf und wird zu Schwefelsilber. Um den überschüssigen Schwefel wegzuschaffen, destillirt man diesen ab während ein Strom von trockenem Kohlensäuregas durch die Röhre geleitet wird.

Endlich wird die Röhre luftleer gemacht und gewogen.

Man kann, nach den Resultaten meiner Versuche, nicht länger daran zweifeln, dafs das Aequivalentgewicht des Schwefels = 16 ist, wenn das des Sauerstoffs = 8 angenommen wird. Zwischen den Aequivalentgewichten dieser

beiden Körper findet also das einfache Verhältnifs 1 zu 2 statt, für welches die organische Chemie so viele Beispiele darbietet und welches hier stets sich bei zwei isomeren Substanzen zeigt, deren eine durch die Condensation von zwei Moleculen der andern zu Einem entsteht.

Es giebt also Elemente, deren Aequivalentgewichte genau in dem Verhältnifs 1 zu 2 stehen.

Es giebt andere, deren Aequivalentgewichte sich nahezu gleich sind.

Mangan und Chrom, deren Aequivalentgewichte beide durch 26 auszudrücken sind, geben hierfür einen Beweis ab.

Ich habe das Aequivalentgewicht des Mangans durch Umwandlung von künstlich dargestelltem Manganhyperoxyd in Oxydul mittelst Wasserstoff bestimmt. Die von mir erhaltenen Resultate ergeben für das Mangan das Aequivalentgewicht = 26 in der zuverlässigsten Weise.

In ihren Eigenschaften ähnliche Elemente können also Aequivalentgewichte haben, die in sehr einfachen Verhältnissen, 1 zu 1 oder 1 zu 2 z. B., stehen; aber es kann, und zwar bei ganz analogen Elementen, auch vorkommen, dafs solche einfache Verhältnisse nicht existiren, obgleich die die wahren Aequivalentgewichte ausdrückenden Zahlen einem solchen Verhältnifs sehr annähernd zu entsprechen scheinen.

Dritte Frage. — *Wenn drei Elemente, die derselben natürlichen Familie angehören, gegeben sind: ist das Aequivalent des zwischenstehenden stets genau das arithmetische Mittel der Aequivalentgewichte der beiden anderen Elemente?*

Die Frage scheint durch so viele Beispiele bejahend beantwortet zu sein, dafs jeder Versuch, sie noch einmal kritisch zu erörtern, unnöthig erscheinen könnte.

So, wenn 16 und 64 als die Aequivalentgewichte des Schwefels und des Tellurs angenommen werden, giebt das

arithmetische Mittel jener beiden Zahlen, 40, sehr nahe das Aequivalentgewicht des Selens.

Ebenso geben 20 und 68, die Aequivalentgewichte des Calciums und des Baryums, als arithmetisches Mittel 44, das Aequivalentgewicht des Strontiums.

7 und 39, die Aequivalentgewichte des Lithiums und des Kaliums, geben als arithmetisches Mittel 23, das Aequivalentgewicht des Natriums.

Aber neben diesen Beispielen, wo die drei in Betracht kommenden Zahlen hinlänglich genau bekannt zu sein scheinen, giebt es gewifs viele, wo eine oder zwei der in Vergleich zu ziehenden Aequivalentgewichte noch zweifelhaft sind. Man könnte somit die allgemeine Gültigkeit des fraglichen Gesetzes ebensowohl leugnen als zugeben.

Ein Beispiel wird hinreichen, um darzuthun, wie vorsichtig man in der Aufstellung solcher anscheinend gesetzmäfsiger Beziehungen in der Wissenschaft sein mufs, wenn man sie anders, als nur als ein Hülfsmittel, um die Aequivalentgewichte einiger Körper dem Gedächtnifs besser einzuprägen, oder als einen Anlafs zu genauer eingehenden Untersuchungen betrachtet.

Das Chlor, das Brom und das Jod zeigen bekanntlich die deutlichst ausgesprochenen Analogieen. Bezüglich der physikalischen wie bezüglich der chemischen Eigenschaften stellt sich unter diesen drei Elementen das Brom stets zwischen die beiden anderen, so dafs, wenn die chemischen Verhältnisse des Chlors und des Jods bekannt sind, die des Broms sich in untrüglicher Weise daraus ableiten lassen. Die Aequivalentgewichte dieser Elemente sind ausgedrückt durch 35,5, 80 und 127. Damit das Aequivalentgewicht des Broms dem arithmetischen Mittel aus den Aequivalentgewichten des Jods und Chlors gleich werde, braucht man nur das des Broms von 80 auf 81 zu erhöhen oder das des Jods

von 127 auf 124,5 herabzusetzen, oder sie beide innerhalb der ebengenannten Grenzen etwas abzuändern, oder auch das Aequivalentgewicht des Chlors selbst solchen Abänderungen zu unterwerfen, welche die mögliche Grenze der Bestimmungsfehler kaum zu überschreiten scheinen.

Giebt man dem Chlor das Aequivalentgewicht 35,3 und dem Jod 125,7, so ist das arithmetische Mittel derselben = 80,5, und diese Zahlen sind von denen, welche die directen Bestimmungen ergaben (35,5, 127 und 80), kaum verschieden.

Ich habe nach einem sehr einfachen Verfahren die Aequivalentgewichte des Broms und des Jods controlirt. Ich habe reines Jod, welches grofse und schöne Krystalle bildete, in Jodzink umgewandelt und dieses zur Darstellung von Jodsilber benutzt. Andererseits habe ich mit vollkommen jodfreiem Brom, das von einem möglichen Gehalt an Chlor durch längeres Digeriren mit Bromsilber befreit war, Bromsilber dargestellt. Das so erhaltene Jodsilber wie das Bromsilber wurden durch Einwirkung von trockenem Chlorgas zu Chlorsilber umgewandelt; die Umwandlung geht rasch vor sich, aber doch wurde das entstandene Chlorsilber in dem Chlorstrom noch längere Zeit, nachdem das Gewicht der es enthaltenden Glasröhre sich nicht mehr änderte, im Schmelzen erhalten. Unter Voraussetzung, dafs das Aequivalentgewicht des Chlors = 35,5 sei, habe ich für das des Broms genau 80 und für das des Jods 127 gefunden, Zahlen, die mit den von Marignac in seinen so sehr genauen Untersuchungen erhaltenen übereinstimmen.

Es ist mithin ganz gewifs, dafs das Aequivalentgewicht des Broms nicht gleich dem arithmetischen Mittel der Aequivalentgewichte des Jods und des Chlors ist, obgleich es sich demselben so sehr nähert, dafs die Abweichung unerheblich scheinen konnte.

Wenn einzelne sich sehr analoge Elemente sich in Triaden ordnen, wo das Aequivalentgewicht des einen Elements dem arithmetischen Mittel der Aequivalentgewichte der beiden anderen gleich ist — und ich glaube, dafs solche Beziehungen für gewisse Körper allerdings existiren —, so darf man also doch nicht eine solche Wahrnehmung allzusehr generalisiren. Ehe man eine solche Beziehung für drei Elemente annimmt, müssen die Aequivalentgewichte derselben mit der gröfsten Genauigkeit und in der unzweifelhaftesten Weise bestimmt sein. Denn wenn diese Beziehung, die manchmal bei analogen Elementen statt hat, doch gerade in solchen Fällen, wo man sie vor allen anderen erwarten könnte, sich nicht streng zeigt, welches Recht hat man dann, sie in anderen Fällen anzunehmen und auf diese Annahme hin ihr entsprechende Zahlen an die Stelle der durch directe Versuche gegebenen zu setzen?

Für drei Elemente, welche sich zu Einer Familie gruppiren, kann also das Aequivalentgewicht des einen dem arithmetischen Mittel der Aequivalentgewichte der beiden anderen gleich sein, aber diese Beziehung kann auch fehlen, und zwar bei den die gröfste Analogie zeigenden Elementen.

Vierte Frage. — *Zeigen die Aequivalentgewichte der chemischen Elemente Etwas dem Entsprechendes, was unter den Aequivalentgewichten der Glieder von Reihen analoger organischer Radicale statt hat?*

Es giebt mehrere Reihen organischer Radicale, deren Aequivalentgewichte genau bekannt sind und über deren Zusammensetzung kein Zweifel obwaltet.

I. Betrachten wir zunächst die Aetherradicale, das Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl u. s. w.:

C_2H_3; C_4H_5; C_6H_7; C_8H_9 . . . . . C_nH_{n+1}.

Die Aequivalentgewichte dieser Körper sind :

$C_2 H_3$	15	$C_{22}H_{23}$	155
$C_4 H_5$	29	$C_{24}H_{25}$	169
$C_6 H_7$	43	$C_{26}H_{27}$	183
$C_8 H_9$	57	$C_{28}H_{29}$	197
$C_{10}H_{11}$	71	$C_{30}H_{31}$	211
$C_{12}H_{13}$	85	$C_{32}H_{33}$	225
$C_{14}H_{15}$	99	$C_{34}H_{35}$	239
$C_{16}H_{17}$	113	$C_{36}H_{37}$	253
$C_{18}H_{19}$	127	$C_{38}H_{39}$	267
$C_{20}H_{21}$	141	$C_{40}H_{41}$	281

u. s. w.

Zwischen je zwei Gliedern dieser Reihe ist die Differenz der Aequivalentgewichte = 14; die Aequivalentgewichte dieser Radicale bilden eine arithmetische Reihe $a + nd$, deren erstes Glied $a = 15$ und wo die Differenz $d = 14$ ist.

Mehrere dieser Aequivalentgewichte zeigen unter einander bemerkenswerthe Beziehungen. Wäre nicht die Zusammensetzung dieser Radicale so unzweifelhaft bekannt und damit in der unwiderleglichsten Weise nachgewiesen, dafs von einfachen geometrischen Verhältnissen zwischen diesen Aequivalentgewichtszahlen keine Rede sein kann, handelte es sich um chemische Elemente, für die wir nur die Verschiedenheiten kennen und nicht was sie Gemeinsames haben, anstatt um Verbindungen, deren Formeln so genau erkannt sind, dafs jede Täuschung dadurch verhütet wird, so könnte man wohl versucht sein zu glauben, die Aequivalentgewichte 141 und 281, 127 und 253, 113 und 225, 99 und 197 deuteten das einfache Verhältnifs 1 zu 2 an. Ebenso kann man auch unter den unzerlegbaren Substanzen Fälle finden, wo die Aequivalentgewichte zweier analoger Substanzen einem solchen einfachen Verhältnifs nahe kommen, ohne dafs dieses

doch wirklich statt hat. Und wohl zu beachten ist, dafs, wenn es sich darum handelt, ob das Aequivalentgewicht eines Elements 225 oder 226 ist, die sichere Entscheidung dieser Frage fast stets über die Hülfsmittel hinausgeht, welche der Chemie jetzt zu Gebote stehen; ein so hohes Aequivalentgewicht läfst sich mit vollständiger Sicherheit nur für Verbindungen angeben, die nach einer unzweifelhaften Formel aus mehreren Aequivalenten solcher Elemente, deren Aequivalentgewichte klein sind und sich mit äufserster Schärfe bestimmen liefsen, zusammengesetzt sind.

Wenn das Capryl, dessen Aequivalentgewicht = 113, und das Cetyl, dessen Aequivalentgewicht = 225, das einfache Verhältnifs 1 zu 2 bestimmt *nicht* darbieten, obgleich diese Radicale den höchsten Grad von Analogie in allen ihren Verbindungen zeigen und unzweifelhaft einer und derselben chemischen Familie angehören — wie kann man sich da wundern, dafs auch das Molybdän und das Wolfram in ihren Aequivalentgewichten einem solchen einfachen Verhältnifs nur nahe kommen, ohne dafs dieses wirklich statt hat?

Nach den Formeln der Glieder der eben in Betracht gezogenen Reihe von Radicalen ist es selbstverständlich, dafs bei je drei benachbarten Gliedern der Reihe das Aequivalentgewicht des mittleren Glieds durch das arithmetische Mittel der Aequivalentgewichte der beiden anderen Glieder gegeben ist. Man könnte mithin aus dieser Reihe eine zahlreiche Menge von Triaden construiren, namentlich da die Reihe noch mehr Glieder zählt als oben aufgeführt wurden. Aber die drei Glieder, welche diese Beziehung zeigen, brauchen nicht einmal benachbarte zu sein, sie brauchen nur gleichweit unter einander abstehende zu sein. Eine s. g. Triade von Elementen der unorganischen Chemie kann mithin eben so wohl einander sehr nahe stehende Glieder einer Reihe als

weit von einander abstehende, und defshalb auch in ihren Eigenschaften mehr von einander verschiedene, enthalten.

II. Die Formel, welche eine solche einfache Reihe von Aequivalentgewichten ausdrückt, lehrt über die Bildung unorganischer Elemente Nichts kennen, wie diefs Cooke vermuthet hatte. Die organischen Radicale bilden sich aber nicht immer durch Addition von Atomgruppen, wie diefs in der eben betrachteten Reihe der Fall ist; sie bilden sich auch durch Substitution, wie diefs namentlich die zusammengesetzten Ammonium-Molecule darthun.

Ein anderes Radical, das Ammonium NH_4, läfst nämlich eine grofse Zahl zusammengesetzter Ammonium-Molecule entstehen, indem 1, 2, 3 oder 4 Aequivalente Wasserstoff durch 1, 2, 3 oder 4 Aequivalente Methyl, Aethyl, Propyl u. s. w. ersetzt werden, wobei von jedem dieser Kohlenwasserstoffe 1 oder mehrere Aequivalente eintreten können, mit der Beschränkung, dafs die Summe der eintretenden Kohlenwasserstoff-Aequivalente 4 nicht übersteigt.

Betrachtet man, welche Aequivalentgewichtszahlen durch diese Substitutionen hervorgebracht werden, so sieht man, dafs diese gerade so sind, wie wenn man zu NH_4 1, 2, 3 oder 4 mal C_nH_n hinzugefügt hätte.

Man hätte also für die Formeln der zusammengesetzten Ammonium-Molecule, die aus Ammonium a und solchen Kohlenwasserstoffen d entstehen, den allgemeinen Ausdruck:

$$a + nd$$
$$d'$$
$$d''$$
$$d'''$$

u. s. w.,

wo n eine ganze Zahl, die $= 4$ oder kleiner ist, und d, d', d'', d''' die Aequivalentgewichte der betreffenden Kohlenwasserstoffe aus der Reihe C_nH_n bedeuten.

Um einige Beispiele zu geben, führe ich folgende zusammengesetzten Ammonium-Molecule als möglich an :

a	$a+d$	$a+2d$	$a+3d$	$a+4d$
	$a+d'$	$a+d+d'$	$a+2d+d'$	$a+3d+d'$
		$a+2d'$	$a+d+2d'$	$a+2d+2d'$
			$a+3d'$	$a+d+3d'$

oder selbst :

$$a+d+d'+d''+d'''.$$

Es ist in Beziehung auf den hier behandelten Gegenstand nicht unnöthig, die Bemerkung beizufügen, dafs, wenn man auf diese von Wurtz entdeckten zusammengesetzten Ammoniake die algebraische Formel der Combinationen in Anwendung bringt, sich die Existenz von mindestens zweimalhunderttausend Moleculen der Art mit Sicherheit voraussagen läfst.

III. In den beiden im Vorhergehenden betrachteten Beispielen war der durch a bezeichnete Ausgangspunkt für die vorschreitende Reihe, nämlich das Methyl oder das Ammonium, unveränderlich; er fand sich in allen folgenden Gliedern mit dem Coëfficienten 1 wieder.

Es giebt aber andere zusammengesetzte organische Radicale, wo nicht blofs die dem Ausgangspunkt sich zufügenden oder die in ihm sich substituirenden Atomgruppen wechseln, sondern wo dieser Ausgangspunkt selbst sich ändern kann.

So bilden das Zinn und das Aethyl sechs verschiedene Atomgruppen, welche sämmtlich die characteristischen Eigenschaften der organischen Radicale haben und sich ganz den Metallen analog verhalten.

Bezeichnen wir das Zinn mit a und das Aethyl mit d', so ergeben sich für die bekannten Stannäthyle die Formeln :

$$a + d' \qquad 2a + d' \qquad 4a + d'$$
$$2a + 3d' \qquad 4a + 3d'$$
$$4a + 5d'.$$

Fassen wir das im Vorstehenden Betrachtete nochmals zusammen, so ergiebt sich also :

Die Reihe der Aetherradicale ist ausgedrückt durch die Formel :

$$a + nd,$$

wo eine Grenze für n nicht bekannt und d unveränderlich ist.

Die Reihe der zusammengesetzten Ammonium-Molecule ist ausgedrückt durch die Formel :

$$a + n \begin{cases} d \\ d' \\ d'' \\ d''' \text{ u. s. w.,} \end{cases}$$

wo $n = 4$, 3, 2 oder 1, und d, d', d'', d''' u. s. w. von einander verschiedene Zahlen sind, die häufig Multipla unter einander sind.

Die Reihe der Stannäthyle ist endlich ausgedrückt durch die Formel :

$$na + nd',$$

wo die Zahlen a und d' bis zu einer gewissen Grenze wiederholt vorkommen können und wo aufserdem das Aethyl d' durch ein äquivalentes Radical d, d'', d''' u. s. w. ersetzt sein kann.

Nach Feststellung dieser Thatsachen wollen wir die Aequivalente der unorganischen Elemente betrachten, mit der Beschränkung, nur solche Elemente unter einander zu vergleichen, von welchen es sicher festgestellt ist dafs sie derselben natürlichen Familie angehören, gerade so wie wir auch bei den organischen Radicalen nur derselben Familie angehörige unter sich verglichen. Ich will mit einem Beispiel

beginnen, welches sich nicht durch eine arithmetische Reihe ersten Grads ausdrücken läfst.

1) Diefs ist der Fall bei der Gruppe von Elementen, die durch das Fluor, das Chlor, das Brom und das Jod gebildet wird. Ich habe schon oben gezeigt, dafs die Aequivalentgewichte der drei letzten Elemente durch 35,5, 80 und 127 ausgedrückt sind; es bleibt noch übrig, das des Fluors festzustellen.

Ich habe gefunden, dafs dasselbe = 19 ist, und zwar sowohl durch die Analyse von natürlich vorkommendem Fluorcalcium als durch die von Fluorkalium und Fluornatrium, welche künstlich dargestellten Verbindungen mit der gröfsten Sorgfalt bereitet waren und grofse Krystalle bildeten. Ich werde später das sehr einfache Verfahren beschreiben, mittelst dessen ich das bei der Zersetzung dieser künstlichen Fluorverbindungen durch Schwefelsäure erhaltene schwefelsaure Kali und schwefelsaure Natron bis zum Schmelzen erhitzen konnte, ohne dafs die Neigung dieser beiden Salze, sich an den Wandungen der Tiegel bis zu dem Rand derselben hinaufzuziehen, zu einem Verlust Veranlassung geben konnte, der sonst, auch wenn man nur mit 1 Grm. dieser Salze operirt, stets zu fürchten ist.

Die vier Zahlen 19, 35,5, 80, 127, welche unter sich in gar keiner Beziehung zu stehen scheinen, sind doch unter einander durch Formeln ganz ähnlicher Art verknüpft, wie die sind, denen wir bei der Betrachtung der Aequivalentgewichte in Eine Reihe gehöriger organischer Radicale begegneten. Bezeichnen wir das Aequivalentgewicht des Fluors mit a, die Differenz der Aequivalentgewichte von Chlor und Fluor mit d, und mit d' eine weitere Differenz, die nothwendig ist um vom Chlor zum Brom überzugehen, so findet man für das Fluor, das Chlor, das Brom und das Jod :

$$a$$
$$a + d$$
$$a + 2d + d'$$
$$2a + 2d + 2d'$$

oder in Zahlen:

19	Fluor
19 + 16,5 = 35,5	Chlor
19 + 33 + 28 = 80 . . .	Brom
38 + 33 + 56 = 127 . . .	Jod.

2) Für den Stickstoff, den Phosphor, das Arsen, das Antimon und das Wismuth, deren Aequivalentgewichte durch 14, 31, 75, 120, 208 gegeben sind, hätte man die Formeln:

$$a$$
$$a + d$$
$$a + d + d'$$
$$a + d + 2d'$$
$$a + d + 4d'$$

oder in Zahlen:

14	Stickstoff
14 + 17 = 31	Phosphor
14 + 17 + 44 = 75 . .	Arsen
14 + 17 + 88 = 119 . .	Antimon
14 + 17 + 176 = 207 . .	Wismuth.

3) Der Kohlenstoff, das Bor, das Silicium und das Zirkonium haben die Aequivalentgewichte ausgedrückt durch die Zahlen 6, 11, 21, 33.

Ich entnehme für das Bor die Zahl 11 den Analysen des Chlorbors und des Brombors, welche Deville jetzt ausgeführt hat.

Das Aequivalentgewicht des Siliciums ist aus der Analyse des Chlorsiliciums abgeleitet. Pelouze hatte bereits erkannt, dafs das Aequivalentgewicht des Siliciums nicht ganz so grofs

ist, als es Berzelius angenommen hatte, und dafs man es nicht durch 22,2, sondern durch 21,3 ausdrücken müsse. Wenn die natürlich vorkommenden Silicate eben so viele Aequivalente Silicium enthielten, wie Aequivalente Kohlenstoff in gewissen organischen Substanzen vorkommen, würde die von Pelouze zur Anerkennung gebrachte Berichtigung des Aequivalentgewichts des Siliciums eine grofse Anzahl von Formeln abändern lassen. Ich meinerseits habe das Aequivalentgewicht des Siliciums zwischen 21 und 21,2 gefunden, auf Grund von Analysen von Chlorsilicium, das mit der gröfsten Sorgfalt gereinigt war. Doch geben diese Zahlen nur ein Maximum für das Aequivalentgewicht des Siliciums, denn trotz aller Sorgfalt, welche für die Reinigung des Chlorsiliciums angewendet wurde, enthielt dasselbe doch noch eine erhebliche Menge Chlorkohlenoxydgas in Lösung, dessen Gegenwart sich durch den characteristischen Geruch desselben und durch die Entwickelung von Kohlensäure bei Einwirkung von Wasser kund gab.

Da für das Bor schon früher das Aequivalentgewicht 11, für das Silicium 22 und für das Zirkonium 33 angenommen war, ergab sich für diese Zahlen das einfache Verhältnifs 1 : 2 : 3, und man nahm an, das Aequivalentgewicht des Siliciums sei = dem arithmetischen Mittel der Aequivalentgewichte der beiden anderen Elemente. Diese Annahmen erweisen sich als unhaltbar, sowie man dem Silicium sein berichtigtes Aequivalentgewicht giebt.

Die Zahlen 6, 11, 21, 33 scheinen ihre Verknüpfung zu finden in den Formeln :

$$a$$
$$a + d$$
$$a + 3d$$
$$3a + 3d$$

6	Kohlenstoff
6 + 5 = 11	Bor
6 + 15 = 21	Silicium
18 + 15 = 33	Zirkonium.

Ich habe indessen noch nicht untersucht, ob das Aequivalentgewicht des Zirkoniums wirklich = 33 ist, und kann defshalb nicht verbürgen, ob dasselbe wirklich hier seinen Platz findet.

4) Ich will als letztes Beispiel die Gruppe von Elementen betrachten, welche den Sauerstoff, den Schwefel, das Selen und das Tellur umfafst; die Aequivalentgewichte dieser Körper sind 8, 16, 40, 64.

Das Aequivalentgewicht des Selens setze ich = 40 auf Grund von Analysen von Chlorselen, deren Resultate merklich von den durch Berzelius erhaltenen abweichen; die Ursache davon liegt wohl darin, dafs ich reineres Selen anwenden konnte.

Da in dieser Gruppe das Aequivalentgewicht des ersten Gliedes, des Sauerstoffs, = 8 ist, und die Differenz zwischen dem ersten und dem zweiten Gliede auch = 8, so hat man hier für a und für d denselben Zahlenwerth. Die Aequivalentgewichte der hier in Betracht kommenden Elemente lassen sich somit eben so wohl ausdrücken durch

$$a$$
$$2a$$
$$5a$$
$$8a$$

als durch

$$a$$
$$a + d$$
$$a + 4d$$
$$a + 7d.$$

Der Analogie nach ist die letztere Betrachtungsweise diejenige, welcher man den Vorzug geben mufs; denn für die vorhergehenden Gruppen liefsen sich die Aequivalente auch nicht lediglich als Multipla von a auffassen, sondern man mufste eine Differenz d mit in Betracht ziehen. Es ist wenig wahrscheinlich, dafs die den Sauerstoff und den Schwefel enthaltende Gruppe von der allgemeiner gültigen Regel eine Ausnahme mache, und bemerkenswerth bleibt nur, dafs hier $a = d$ ist, oder dafs das erste Glied der Reihe und die Differenz beide durch 8 gegeben sind.

Man hat übrigens

8	Sauerstoff
8 + 8 = 16	Schwefel
8 + 32 = 40	Selen
8 + 56 = 64	Tellur.

5) Wiederum findet sich die Differenz 8, oder ein Multiplum dieser Zahl, bei dem Magnesium, dem Calcium, dem Strontium, dem Baryum und dem Blei; die Aequivalentgewichte dieser Metalle lassen sich ausdrücken durch :

$$a$$
$$a + d$$
$$a + 4d$$
$$a + 7d$$
$$2a + 10d$$

12	Magnesium
12 + 8 = 20	Calcium
12 + 32 = 44	Strontium
12 + 56 = 68	Baryum
24 + 80 = 104	Blei.

Das Lithium, das Natrium und das Kalium schliefsen sich an, sofern der Werth von d hier $= 16 = 2 \times 8$ ist; man hat für diese drei Metalle :

$$a$$
$$a + d$$
$$a + 2d$$

7	Lithium
$7 + 16 = 23$	Natrium
$7 + 32 = 39$	Kalium.

Radicale der organischen Chemie zeigen in ganz unähnlichen Reihen, z. B. in den von dem Methyl und von dem Ammonium ausgehenden, gleiche Differenzen, 14 z. B. oder Multipla davon. Unter den eigentlichen chemischen Elementen zeigen auch mehrere etwas Aehnliches; die Aequivalentgewichtsdifferenz = 8 oder einem Multiplum von dieser Zahl zeigt sich 1) bei dem Sauerstoff, dem Schwefel, dem Selen und dem Tellur, 2) bei dem Magnesium, dem Calcium, dem Strontium, dem Baryum und dem Blei, 3) bei dem Lithium, dem Natrium und dem Kalium.

6) Diese Beispiele sind nicht die einzigen, die sich anführen lassen. Ich habe mit grofser Sorgfalt den Versuch revidirt, durch welchen Berzelius das Aequivalentgewicht des Zinns bestimmte; nicht blofs defshalb, weil dieses Aequivalentgewicht in einem neueren Werke sich in befremdender Weise abgeändert findet, sondern hauptsächlich weil sich mir hier eine sehr sichere Gelegenheit darbot, den Gang der Untersuchung, den ich mir für diese Arbeit festgesetzt hatte, deutlich hervorzuheben.

Jeder Chemiker, welcher sich mit der Revision von Aequivalentgewichten beschäftigt, darf überzeugt sein, dafs er, wenn er unter gleichen Umständen wie Berzelius arbeitet, dieselben Zahlen wie er wiederfinden müfste. Im anderen Falle hat er nicht genau gearbeitet; die Zahlen, welche der grofse schwedische Chemiker fand, erweisen sich, wenn die

Umstände bekannt sind, unter denen er sie erhielt, stets als wahrhaft überraschend genau. Bevor man ein von Berzelius bestimmtes Aequivalentgewicht abändert, mufs man wissen, die Vernachlässigung welches Umstands Berzelius' Resultate mit einem Fehler behaftet sein lassen konnte; weifs man dieses nicht, so dürfte es gerathener sein, von einem Urtheile abzustehen.

Bei meinen Untersuchungen über das Aequivalentgewicht des Zinns habe ich reines Zinn, das aus Zinnchlorid dargestellt war, mit Salpetersäure in langhalsigen Kolben behandelt, die eigens für diese Versuche aus einem Glase verfertigt waren, welches das beste böhmische an Schwerschmelzbarkeit noch übertraf. Das nach dem Verdampfen der Salpetersäure rückständige Zinnoxyd wurde in dem Kolben selbst stundenlang zum Rothglühen erhitzt. Ich hatte vorher das Gewicht des luftleeren Kolbens bestimmt; das Zinn war im leeren Raume abgewogen worden; das Zinnoxyd wurde es gleichfalls. Unter Einhaltung aller dieser Vorsichtsmafsregeln fand ich stets das Aequivalentgewicht des Zinns = 58,8, d. h. die von Berzelius gefundene Zahl.

Aber wenn das Zinnoxyd, wie es bei jedem dieser Versuche erhalten war, in einem Platintiegel noch stärker erhitzt wurde, so veränderte es seine Farbe und gab noch geringe Mengen Wasser ab, die sich durch Erhitzen in dem Ballon nicht austreiben liefsen. Das Aequivalentgewicht des Zinns wird nach der Correction, welche dieser Umstand nöthig macht, = 59.

Wo ich geglaubt habe, die von Berzelius gegebenen Aequivalentgewichtszahlen abändern zu können, habe ich es nur gethan unter genauer Angabe des Grunds, welcher für mich vorlag, und jeder Chemiker, wenn er nicht sich eine gröfsere Geschicklichkeit als Berzelius zutraut, wird wohl daran thun, sich in derselben Weise sich selbst und anderen gegenüber sicher zu stellen.

Das Aequivalentgewicht des Zinns ist also = 59. Das des Titans, dieses dem Zinn in so vielen Beziehungen analologen Metalls, ist nach Pierre's so gut ausgeführten und discutirten Versuchen = 25. Die Differenz zwischen den Aequivalentgewichten des Zinns und des Titans ist also = 34. Zwischen den Aequivalentgewichten des Stickstoffs und des Phosphors ergab sich aber die Differenz genau halb so grofs, = 17.

Die Aequivalentgewichte des Titans, des Zinns und des Tantals bilden übrigens eine Reihe :

25, 59, 92 o. 93,

wo diese Differenz 34 eben so wohl zwischen dem dritten und dem zweiten Glied wie zwischen dem zweiten und dem ersten auftritt.

7) Zwischen dem Chrom und dem Uran, deren Aequivalentgewichte Peligot in so zuverlässiger Weise zu 26 und 60 bestimmt hat, findet wiederum diese Differenz 34 statt.

8) Zwischen den schon oben besprochenen Aequivalentgewichten des Molybdäns und des Wolframs, 48 und 92, ist die Differenz = 44. Um dieselbe Zahl differiren die Aequivalentgewichte des Chroms und des Vanadiums, 26 und 70. Stellt man diese vier Elemente in Eine Reihe, was man nach ihren gemeinsamen Eigenschaften wohl thun darf, so ist diese:

26, 48, 70, 92,

mit der Differenz je zweier Glieder = 22.

Diese Beispiele genügen um zu zeigen, dafs die Analogieen, welche sich in den Familien der nicht metallischen Elemente und den Familien der organischen Radicale zu erkennen geben, sich auch in den natürlichen Familien analoger Metalle wiederfinden können.

Ehe ich aber derartige Zusammenstellungen weiter fortführe, müssen die Aequivalentgewichte mehrerer Metalle, die

bis jetzt noch etwas weniger sicher bestimmt sind, mit Sorgfalt revidirt werden, damit die Stellen, welche sie in den Reihen der Elemente einnehmen, mit gröfserer Sicherheit angegeben werden können. Mit dieser Arbeit bin ich beschäftigt und ich werde später die Resultate derselben mittheilen.

Die Schlufsfolgerung, welche sich mir aus den bereits erhaltenen Resultaten zu ergeben scheint, ist der ursprünglichen Ansicht Prout's günstig: dafs nämlich die Aequivalentgewichte der bekannten Elemente sämmtlich Multiple nach ganzen Zahlen von einer gewissen Grundzahl sind; nur mufs für gewisse Elemente als diese Grundzahl nicht das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs, sondern eine kleinere Zahl genommen werden.

Die Schlufsfolgerung, zu welcher ich gelange, ist auch der von mir schon lange gelehrten Ansicht günstig, dafs zwischen den Radicalen der organischen Chemie und den Radicalen der unorganischen Chemie, welche letztere man als chemische Elemente bezeichnet, eine Art Uebereinstimmung in der Constitution zu bestehen scheint.

Man wird begreifen, dafs ich es mir bei der Bearbeitung eines solchen Gegenstandes zum Gesetz mache, die theoretischen Betrachtungen auf vorausgegangene Experimentaluntersuchungen zu stützen, nicht aber mit den ersteren den letzteren voranzueilen. Ich verschiebe auf eine andere Zeit die Besprechung, in wiefern sich eine Einheit der Materie annehmen läfst; die Besprechung dieses Gegenstands dürfte jetzt noch eine vorzeitige sein, und welche Schwierigkeiten und gefährliche Stellen sie birgt, ist mir nur zu wohl bekannt.

Aber auch abgesehen von der Ausdehnung, welche diese Untersuchung mit der Erörterung dieser Frage nehmen kann, scheinen mir jetzt schon neue Beweise gegeben zu sein für den engen Zusammenhang, in welchem die unorganische und die organische Chemie stehen, und neue Anhaltspunkte für

eine auf solide Grundlagen sich stützende Classification der Elemente der unorganischen Chemie nach natürlichen Familien.

Denn merkwürdiger Weise ergiebt sich, wenn man die verschiedenen Reihen betrachtet, deren Existenz oben constatirt und deren wichtigste Glieder bestimmt wurden, etwas Gemeinsames, sowohl für die Reihen der organischen als auch die der unorganischen Chemie.

Das erste Glied, der Ausgangspunkt der Reihe, bedingt den chemischen Character aller weiter in der Reihe folgenden Glieder.

So zeigen sich die wesentlichen Eigenschaften des Ammoniums in allen zusammengesetzten Ammonium-Moleculen. Der chemische Character des Methyls tritt in allen ihm in der Reihe folgenden Aether- oder Alkohol-Radicalen wieder auf.

So zeigt sich auch der Character des Fluors wieder in dem Chlor, dem Brom und dem Jod; der des Sauerstoffs in dem Schwefel, dem Selen und dem Tellur; der des Stickstoffs in dem Phosphor, dem Arsen und dem Antimon; der des Titans in dem Zinn; der des Molybdäns in dem Wolfram; u. s. w.

Man könnte zu dem Ausspruch versucht sein, in einer Reihe von Körpern, deren Aequivalentgewichte durch $a + nd$ ausgedrückt sind, bestimme der Character des Elements, welches als Ausgangspunkt a der Reihe dasteht, den allgemeinen Character der ganzen Reihe und gleichsam das Genus, während durch nd nur der Platz in der Reihe und gleichsam die Species bestimmt wird.

Ich will diese Betrachtungen nicht weiter fortführen, die noch gewichtiger erscheinen werden, wenn sie in neuen Beispielen Unterstützung und Bestätigung finden, wenn ich die Untersuchung einer natürlichen Familie vorlege, die von

dem Wasserstoff als erstem Glied ausgeht, und wenn ich durch Versuche und Zusammenstellungen nachweise, dafs die physikalischen Eigenschaften der chemischen Elemente in enger Beziehung stehen zu der Stelle, welche ein jedes in seiner Reihe einnimmt.

Vorerst schliefse ich aus den hier mitgetheilten Untersuchungen :

Dafs, wenn die Aequivalentgewichte der zu einer und derselben natürlichen Familie gehörenden Elemente immer, nach Art der Aequivalentgewichte der organischen Radicale, eine Reihe bilden, die Differenz je zweier Glieder zwar häufig eine constante ist, manchmal indessen für einzelne Glieder der Reihe eine andere wird, was die Einfachheit des zu Grunde liegenden Gesetzes verschleiert.

Ueber eine neue Bildungsweise des Stickstofftitans.

Den Beobachtungen, die wir, Deville und ich, über die merkwürdige Affinität zwischen Stickstoff und Titan mitgetheilt haben, kann noch folgende hinzugefügt werden : Leitet man den Dampf von liquidem Titanchlorid durch ein bis zum starken Glühen erhitztes böhmisches Glasrohr, in welchem vorne Stücke von Salmiak liegen, der sich gleichzeitig verflüchtigt, so beginnt sogleich die Bildung von Stickstofftitan, welches mit vollkommenem Metallglanz und schöner Kupferfarbe die ganze innere Wand des Rohrs überkleidet. Zugleich wird Chlorwasserstoffgas frei. Der Vorgang scheint also darin zu bestehen, dafs 2 Aeq. Salmiak mit 3 Aeq. Titanchlorid 6 Aeq. Chlorwasserstoff und 1 Aeq. kupferfarbenes Stickstofftitan, Ti^3N^2, bilden. *W.*

Ueber einige Eigenschaften der Ackerkrume.

von *Justus v. Liebig.*

Im Jahre 1850 veröffentlichte Thomas Way in dem *Journal of the royal agricultural Society of England, No. XXV, p. 313*, unter dem Titel: *On the power of soils to absorb manure*, eine Reihe der merkwürdigsten und für die practische und theoretische Landwirthschaft folgenreichsten Versuche, durch welche er den Beweis führte, dafs gewisse Bestandtheile des Düngers, wenn sie im löslichen Zustande mit Ackererde in Berührung gebracht werden, ihre Löslichkeit verlieren und sich mit dem Boden in einer eigenthümlichen Weise verbinden.

Zunächst wurde Way auf diese Versuche durch eine Beobachtung von H. S. Thompson und Huxtable geführt, welche gefunden hatten, dafs Mistjauche bei Berührung (z. B. bei Filtration) mit Lehmboden ihre Farbe und ihren Geruch verliert, und durch die Angabe von H. S. Thompson, dafs unter gleichen Verhältnissen das Ammoniak aus seinen Lösungen verschwindet, indem es dem Wasser entzogen und von der Erde absorbirt wird.

Way zeigte, dafs diese Wirkung der Ackererde sich auf caustisches, kohlensaures, schwefelsaures, salpetersaures Ammoniak und Chlorammonium erstreckt; das Ammoniak wird zurückgehalten, während die Säuren in der Lösung bleiben; er dehnte seine Versuche auf Kalisalze, Natronsalze, auf Kalk- und Magnesiasalze aus. Way fand ferner, dafs wenn eine Lösung von phosphorsaurem Natron oder von Guano in verdünnter Schwefelsäure (welche phosphorsaure Alkalien und sauren phosphorsauren Kalk enthält) durch

Ackererde filtrirt wird, die Phosphorsäure ebenfalls aus der Lösung verschwindet und von der Erde zurückgehalten wird; er bestimmte zuletzt die Mengen Ammoniak und Kali, welche von gegebenen Gewichten verschiedener Ackererden in dieser Weise absorbirt und festgehalten werden.

Way zeigte ferner, dafs gefaulter Urin, Wasser aus den Londoner Abzugscanälen *), Flachsröste-Wasser **), durch weifsen Thon und durch eine an Thon reiche Ackererde (von Pusey's Land) filtrirt, der erstere allen Geruch und alles Ammoniak, die anderen ihren ganzen Gehalt an Kali und Phosphorsäure in ganz gleicher Weise wie die Salze in ihren Lösungen verloren.

Unter anderen wichtigen Schlüssen für die practische Landwirthschaft folgerte Way aus seinen Versuchen, dafs die löslichen Bestandtheile des Düngers, in welcher Form und Verdünnung sie dem Boden auch zugeführt werden mögen, von der Ackerkrume für das Bedürfnifs der Pflanzen zurückgehalten werden. Ein englischer Acre Feld von der Beschaffenheit des Bodens, den er zu seinen Versuchen benutzte, der 10 Zoll tief etwa 1000 Tonnen wiegt, würde hiernach 3 Tonnen Ammoniak = 6000 Pfund Ammoniak absorbiren. „Nun kommt", so sagt Way, „der Schlufs: Wenn die Verbindung stattgehabt hat, so besteht, wie es scheint, keine weitere Kraft im Wasser mehr, um diesen Dungstoff weiter im Boden zu verbreiten. Es folgt daraus, dafs wenn wir in der Anwendung des Dungstoffes auf dem Felde nicht sorgsam sind, um eine gleichförmige Verbreitung desselben zu bewirken, so legen wir den Pflanzen die Nothwendigkeit auf, ihre Nahrung in der Entfernung zu suchen (S. 373)."

---

*) Enthielt 7,71 Phosphorsäure und 46,91 Kali.

**) Enthielt in Lösung in 1 Gallon 8,76 Grains Phosphorsäure, 48,84 Kali, 42,21 Chlorkalium.

Die Versuche von Way waren mehrentheils mit Thonboden, mit weifsem Thon und Pfeifenerde angestellt, und die Vergleichung ihrer absorbirenden Eigenschaften mit denen des Sandes führten ihn darauf, die absorbirende Kraft der Ackererden einem Gehalte an Thon (Thonsilicat) zuzuschreiben, (S. 365), eine Ansicht, die er später durch die Entdeckung des Verhaltens eines von ihm künstlich dargestellten Thonerde- und Kalksilicates noch näher zu begründen suchte. Diese letztere Ansicht, nach welcher die beschriebene Wirkung der Ackererde auf einer rein chemischen Ursache beruhen und sich daraus erklären würde, besitzt, wie ich glaube, keine allgemeine Gültigkeit; denn das reine Thonerdehydrat besitzt die Eigenschaft, kohlensaures Kali und Ammoniak zu absorbiren, in höherem Grade, als die Ackererden. Aber die von ihm entdeckten Thatsachen sind ganz unabhängig von seiner Erklärung derselben, und wenn bewiesen werden kann, dafs die absorbirende Kraft des Bodens der Ackerkrume oder dem cultivirbaren Boden überhaupt angehört, ganz gleichgültig, welche Zusammensetzung dieselbe auch haben mag, so müssen diese Thatsachen die Grundlage abgeben einer neuen Ansicht über die Ernährung der Gewächse und die Art und Weise, in welcher sie ihre nicht gasförmigen Bestandtheile vom Boden empfangen.

Die Beobachtungen und Schlüsse des Herrn Way beziehen sich zunächst nur auf gewisse lösliche Salze und Bestandtheile des Düngers; allein es ist einleuchtend, da der Dünger, welcher in der practischen Landwirthschaft den Feldern gegeben wird, nicht die Ursache der Fruchtbarkeit des Bodens, sondern dessen Zufuhr nur eine Bedingung der Erhaltung dieser Fruchtbarkeit ist, dafs die im Boden vorhandenen Nahrungsmittel der Gewächse, welche identisch mit den Düngerbestandtheilen sind, in einer ähnlichen Weise sich verhalten müssen, wie diese Düngerbestandtheile, und

wenn die dem Felde einverleibten löslichen Düngerbestandtheile, sobald sie mit dem Boden in Berührung kommen, der Lösung entzogen werden und eine von Wasser nicht zersetzbare (d. h. nicht lösliche) Verbindung mit dem Boden bilden, so folgt daraus von selbst, dafs die damit identischen Nahrungsmittel, welche der Boden an sich enthält, den Pflanzen ebenfalls nicht in einer Lösung zugeführt werden können, sondern dafs die Wurzeln der Gewächse sich diese Bestandtheile in einer nicht näher ermittelten Weise aneignen.

Nach der seitherigen Ansicht der Pflanzenphysiologen und Chemiker empfangen die Wurzeln der Pflanzen die Elemente des Bodens, die sie zur Ernährung bedürfen, aus einer Lösung. Das Regenwasser für sich, oder unter Mitwirkung der Kohlensäure, löst Kieselsäure, Kali, Kalk, Bittererde, phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Bittererde, Eisenoxydul auf; diese Auflösung verbreitet sich im Boden und wird von den Wurzeln der Pflanzen aufgesaugt. Die Pflanze verhält sich wie ein Schwamm, von welchem die eine Hälfte in der Luft, die andere im Boden sitzt; durch die Blätter verdunstet das darin enthaltene Wasser und durch die Wurzeln saugen sie das verlorene Wasser wieder auf. Von der Quantität der aufgesaugten und verdunstenden Flüssigkeit und der in derselben enthaltenen gelösten Substanzen ist die Menge der zugeführten Mineralbestandtheile abhängig.

Es ist klar, dafs diese Ansicht aufgegeben werden mufs, wenn bewiesen werden kann, dafs das Regenwasser für sich oder unter Mitwirkung der Kohlensäure keine der zur Ernährung der Pflanze dienenden Mineralbestandtheile aus der Ackerkrume in so bemerklicher Menge auflöst, dafs man der in einer solchen Lösung zugeführten Quantität an diesen Stoffen einen besonderen Antheil an dem Pflanzenwuchs zuschreiben kann. Es mufs in diesem Falle die Aufnahme

derselben erfolgen durch eine in den Wurzeln der Pflanze thätige mitwirkende Ursache, wodurch das die Wurzel umgebende Wasser das Vermögen erst empfängt, gewisse Mineralbestandtheile zu lösen, die es für sich allein nicht auflöst. Es würde daraus ferner folgen, dafs die Quantität der aufgenommenen Mineralbestandtheile im Verhältnifs stehen mufs zu der Wurzeloberfläche der Pflanzen und der Summe von wirksamen Mineralbestandtheilen, welche in den Theilen der Erde enthalten ist, die sich mit der Wurzeloberfläche in Berührung befinden.

Um über diese Fragen zu einer bestimmteren Anschauung zu kommen, habe ich mich zunächst mit Versuchen über das Verhalten von Kalisalzen, von kieselsaurem Kali und Lösungen phosphorsaurer Erden zu einer grofsen Anzahl von Ackererden von den verschiedensten Gegenden und der verschiedensten Zusammensetzung, darunter drei an Thon reiche Ackererden aus Ungarn (von den Gütern des Grafen Hadik), sechs an Kalk reiche Bodenarten (Tabaksboden) aus Havannah, kalkhaltiger Lehmboden von Weihenstephan und von Bogenhausen bei München, drei Sorten Kalkboden aus der Umgebung Münchens und von Schleifsheim, beschäftigt, nachdem ich mich vorher überzeugt hatte, dafs alle diese Ackererden sich gegen Ammoniaksalze vollkommen gleich den Ackererden verhielten, womit Way seine Versuche angestellt hat.

Von den vielen Versuchen, die mit diesen Erden angestellt wurden, will ich einige hier erwähnen, hauptsächlich um das Verfahren zu beschreiben, nach welchem sie angestellt wurden.

Man füllte einen Stechheber, welcher 300 Cubikcentimeter Wasser fafste, mit der Erde an und liefs von der Lösung der Kalisalze in der Regel das doppelte Volum

durchfiltriren. Der Gehalt der Lösung an dem Kalisalz war bekannt, der des Filtrats wurde quantitativ bestimmt.

Versuche mit schwefelsaurem Kali. — Die Lösung enthielt in jedem Cubikcentimeter 1 Milligrm. Salz; 260 Cubikcentimeter der Flüssigkeit durch Lehmboden von Bogenhausen filtrirt, lieferten abgedampft und mit Platinchlorid wie gewöhnlich behandelt 0,0325 Platinchloridkalium, entsprechend 6,2 Milligrm. Kali; es waren mithin von 1000 CC. der Lösung oder 541 Milligrm. Kali absorbirt worden 518 Milligrm. Kali.

Ackererde aus Ungarn (Thonboden) mit derselben Lösung behandelt gab ein Filtrat, von welchem 420 Filtrat 4,6 Milligrm. Kali enthielten; es waren mithin aus 1000 CC. Lösung absorbirt worden 535,4 Milligrm. Kali.

Gartenerde aus meinem Hausgarten (reich an Kalk) lieferte ein Filtrat, von welchem 1000 CC. nur 16 Milligrm. Kali gelöst behielten.

Es ist wohl kaum nöthig hervorzuheben, dafs die Filtrate, welche noch nachweisbare Mengen von Kali enthielten, wenn sie zum zweitenmale mit etwas Erde in Berührung gelassen wurden, ihren ganzen Kaligehalt auf das vollständigste verloren.

Einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Kali und Chlorkalium wurde das Kali oder Kalium von derselben Menge Erde so weit entzogen, dafs die nach der Filtration in der Flüssigkeit bleibende Menge quantitativ nicht bestimmbar war.

In den Versuchen mit Chlorkalium zeigte es sich, dafs die Absorptionsfähigkeit des Bodens sich nicht auf das Chlor, sondern lediglich auf das Kalium erstrecke.

Es wurde auf die Lösung des Chlormetalls eine Silberlösung genau titrirt, und es fand sich bei Filtration durch Gartenerde, welche in starker Düngung gehalten war, der Chlorgehalt des Filtrates um etwa 4 pC. vermehrt, entsprechend dem Kochsalzgehalte, welchen reines Wasser daraus aufnimmt.

Bei Ackererde (Lehm- und Kalkboden) blieb sich der Chlorgehalt des Filtrates gleich.

Es hatte demnach ein Austausch des Kaliums gegen ein anderes Alkalimetall stattgefunden und es ergab sich, dafs die Flüssigkeit, in welcher ursprünglich das Kalium an Chlor gebunden war, nach der Filtration durch die Erde in der That eine sehr beträchtliche Menge von Kalk und Bittererde enthielt.

Die Ackererden verhalten sich gegen Natronsalze nicht indifferent, aber ihr Vermögen, Natron seinen Lösungen zu entziehen, ist, verglichen mit der Kraft, mit welcher sie das Kali zurückhalten, weit geringer.

300 CC. Bogenhäuser Lehmboden wurden mit einer Lösung von salpetersaurem Natron (2000 Milligrm. salpetersaurem Natron in 1 Liter Wasser) auf die beschriebene Weise behandelt und in 220 CC. des Filtrats 204 Milligrm. salpetersaures Natron vorgefunden, es waren demnach nur 54 pC. von dem gelösten Natron von der Erde zurückbehalten worden. Dieselbe Menge der nämlichen Erde mit einer gleich starken Lösung von salpetersaurem Kali (2 Grm. im Liter) behandelt, hinterliefs von 220 CC. des Filtrats keine bestimmbare Menge Kali.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Natron (2 Grm. im Liter), durch denselben Boden filtrirt, behielt in 250 Cubikcentimeter Filtrat 237 Milligrm. schwefelsaures Natron zurück.

Die Wirkung des Kochsalzes auf Ackererde ist der des Chlorkaliums ähnlich, es findet sich im Filtrate der ganze Chlorgehalt der aufgegossenen Flüssigkeit wieder vor, eine gewisse Quantität Natrium wird zurückgehalten und an seiner Stelle findet man in dem Filtrate eine entsprechende Menge Kalk und Bittererde.

Wenn man Lehmboden von Bogenhausen, welcher nur eine Spur Kalk an reines Wasser abgab, so dafs oxalsaures Ammoniak erst nach längerem Stehen einen sichtbaren Niederschlag damit gab, mit einer Lösung von Kochsalz

in Berührung liefs, welche 3 Grm. Kochsalz im Liter enthielt, und abfiltrirte, so zeigte sich im Filtrate ein sehr beträchtlicher Gehalt von Kalk bei Abwesenheit aller Schwefelsäure.

Es wurden zuletzt Proben von Ackererde mit einer Mischung von Mistjauche und Wasser behandelt, welche aufser kohlensaurem Ammoniak, Kali- und Natronsalze enthielt. Durch die Analyse der Mistjauche war vorher der Gehalt an beiden letzteren ermittelt worden; sie enthielt in 125 CC. 86,7 Milligrm. Kali und 16,8 Milligrm. Natron. Man liefs die Mistjauche durch 300 CC. Erde durchfiltriren und verwandte 125 CC. zu einer neuen Analyse; der Gehalt an Kali in diesem Filtrat war bis auf 5,6 Milligrm. Kali vermindert, es waren mithin 81,1 Milligrm. Kali absorbirt; von den 16,8 Milligrm. Natron waren nur 5 Milligrm. absorbirt worden. Das kohlensaure Ammoniak der Mistjauche war von der Erde vollständig zurückgehalten worden, so dafs sich in dem Filtrate keine Spur mehr davon nachweisen liefs.

Diese und eine ganze Reihe ähnlicher Versuche mit den verschiedensten Ackererden beweisen, dafs das von Way entdeckte Verhalten der Ackererde gegen Kalisalze eine ganz allgemeine Eigenschaft ist, welche der Ackerkrume oder dem cultivirbaren Boden überhaupt angehört, und alle seine Schlüsse in Beziehung auf die löslichen Bestandtheile des *Düngers* finden somit ihre vollkommenste Bestätigung. Die von Way ermittelten Thatsachen stellen hiernach auf eine genügende Weise fest, dafs die Pflanzen die im löslichen Zustande dem Felde gegebenen Düngerbestandtheile nicht direct in der Form, wie sie im Dünger enthalten waren, sich aneignen, sondern dafs sie vorher eine Verbindung mit dem Boden oder mit gewissen Bestandtheilen der Ackerkrume eingehen, wodurch sie ihre Löslichkeit im Wasser und ihre Verbreitbarkeit im Boden verlieren.

Die Wiesen- und wildwachsenden Pflanzen empfangen

aber keinen Dünger, und so wahrscheinlich es auch erscheint, dafs auch diese ihre unverbrennlichen Bestandtheile nicht aus einer Lösung derselben empfangen, welche den Boden durchdringt, sondern dafs ihre Wurzeln, wie die der Culturgewächse, diese Nahrungsmittel direct den Theilen des Bodens entziehen müssen, mit denen sie sich in Berührung befinden, so lassen die Versuche W a y's in Beziehung auf die Ernährungsweise der wildwachsenden Gewächse eine Lücke, welche nicht gestattet, seinen Schlüssen die allgemeinste Ausdehnung zu geben. Bei Wassergewächsen, welche auf der Oberfläche des Wassers schwimmen und deren Wurzeln den Boden nicht erreichen, müssen die Mineralbestandtheile, die sie enthalten, nothwendig in einer Lösung zugeführt worden sein.

Ueber diese Fragen verbreiten sich denn die Versuche, die ich jetzt beschreiben will, und ich glaube, dafs die Resultate derselben geeignet sind, über die Ernährungsweise der Land- und Wassergewächse oder vielmehr der Aneignungsweise ihrer mineralischen Nahrung vollständiges Licht zu verbreiten.

Die wildwachsenden Pflanzen empfangen die Alkalien, die sich in ihrer Asche finden, von Silicaten, die Phosphorsäure in der Form von phosphorsaurem Kalk oder phosphorsaurer Bittererde.

Ich habe defshalb zunächst das Verhalten der kieselsauren Alkalien und das einer Auflösung der genannten phosphorsauren alkalischen Erden in kohlensaurem Wasser zu verschiedenen Ackererden untersucht, und gefunden, dafs sich das kieselsaure Kali vollkommen gleich allen Kalisalzen verhält. Die Ermittelung der durch die Ackererden absorbirten Kalimenge ist bei diesem Salze weit leichter und mit weniger Umständen verknüpft, als bei den andern Kalisalzen, da es stark alkalisch reagirt und man die Abnahme des Kali's in der Lösung desselben mit einem guten Reagenspapiere mit

Sicherheit verfolgen kann. Curcumapapier eignet sich hierzu am besten.

Eine verdünnte Lösung von kieselsaurem Kali, wenn sie mit irgend einer Ackererde in Berührung gebracht wird, verliert nach einem gewissen Zusatz derselben ihre alkalische Reaction vollständig und augenblicklich, und es ist leicht in dieser Weise die Menge von Alkali zu bestimmen, welche von einem gegebenen Gewicht oder Volum Erde absorbirt wird*).

Für diese Versuche wurden die Ackererden in gleichförmigem Pulver mit einem in Cubikcentimeter abgetheilten Mafsgefäfse abgemessen, sodann in eine Glasflasche gebracht und von der Lösung des kieselsauren Alkali's portionenweise zugesetzt und damit umgeschüttelt, so lange bis die Flüssigkeit eine schwache alkalische Reaction zeigte, welche beim Stehen nicht mehr verschwand.

Die Lösung des Silicates enthielt nach einer vorangegangenen Analyse in 1000 CC. 1,166 Grm. wasserfreies Kali und 2,78 Kieselsäure.

Es war um die Fehlergrenze zu bestimmen ermittelt worden, dafs 100 CC. destillirtes Wasser eine schwache aber deutliche alkalische Reaction zeigten, wenn sie mit 4 Cubikcentimetern dieser Wasserglaslösung gemischt wurden.

Ackererden aus der Umgebung von München.

I. 400 CC. Gartenerde (31,8 pC. kohlensauren Kalk enthaltend) hoben die alkalische Reaction auf von 810 CC. obiger Lösung von kieselsaurem Kali; 1000 CC. Erde absorbirten hiernach 2,344 Grm. Kali.

II. 1000 CC. derselben Erde mit einer anderen Lösung von kieselsaurem Kali versetzt, welche in 1000 CC.

*) 1 Cubikdecimeter Ackererde wog meistens nicht über 2 Zollpfund, 1 Cubikdecimeter Sand 2½ Zollpfund.

1,183 Kali enthielt, absorbirten das Kali von 1940 CC. dieser Lösung = 2,294 Grm. Kali.

III. 1000 CC. Ackererde (Lehmboden von Weihenstephan) absorbirten das Kali aus 2200 CC. derselben Lösung = 2,601 Grm. Kali.

IV. 1000 CC. Ackererde (Lehmboden von Bogenhausen) absorbirten das Kali aus 2000 CC. der nämlichen Lösung = 2,366 Grm. Kali.

V. 1000 CC. Lehmboden aus dem botanischen Garten (3,77 pC. Kalk enthaltend) absorbirten das Kali aus 1906 CC. Lösung = 2,206 Grm. Kali.

Thonboden aus Ungarn.

Dieser Boden besitzt eine braungraue Farbe und eine Beschaffenheit, wie man sie an anderen Ackererden in Deutschland selten wahrnimmt; mit Wasser bildet die Erde eine plastische Masse, zwischen den Fingern zerrieben von unfühlbarer Feinheit; beim Abschlämmen bleibt kein Sand, oder nur wenige Körnchen, die sich zum Theil mit Aufbrausen in Säuren lösen. Die geknetete Masse zerfällt nicht beim Trocknen und giebt im Feuer gebrannt eine blafsockergelbe, im Innern schwarze poröse Masse, die in stärkerem Feuer schmilzt. Es waren drei Proben Erde, bezeichnet mit I. Cucuritza Batrin, II. Alba dolina und III. Funtmulay. 1000 CC. dieser Erden wogen durchschnittlich 1232 Gramme. Gegen eine Lösung von kieselsaurem Kali (1,183 Milligrammen Kali in 1 Liter) verhielten sie sich wie folgt :

1000 CC. der ungarischen Ackererde I. absorbirten das Kali von 2855 CC. Lösung = 3,377 Grm. Kali.

1000 CC. der ungarischen Ackererde II. absorbirten das Kali von 2785 CC. Lösung = 3,294 Grm. Kali.

1000 CC. der ungarischen Ackererde III. absorbirten das Kali von 2685 CC. Lösung = 3,177 Grm. Kali.

Havannah-Erden.

Nr. I, von grauer Farbe; 1000 CC. der Erde absorbirten das Kali aus 1526 CC. Lösung = 1,805 Grm. Kali.

Nr. II, von gelber Farbe; 1000 CC. der Erde absorbirten das Kali aus 1058 CC. Lösung = 1,251 Grm. Kali.

Nr. III, von rother Farbe; 1000 CC. der Erde absorbirten das Kali aus 1916 CC. Lösung = 2,266 Grm. Kali.

Nr. IV, von rother Farbe; 1000 CC. der Erde absorbirten das Kali aus 1769 CC. Lösung = 2,092 Grm. Kali.

Nr. V, von grauer Farbe; 1000 CC. der Erde absorbirten das Kali aus 1210 CC. Lösung = 1,431 Grm. Kali.

Nr. VI, von grauer Farbe; 1000 CC. der Erde absorbirten das Kali aus 1150 CC. Lösung = 1,360 Grm. Kali.

Ein Blick auf die Natur und Beschaffenheit dieser Erden genügt, um darzuthun, dafs die absorbirende Fähigkeit derselben für das Kali einer bestimmten Zusammensetzung nicht angehört, und dafs diese Eigenschaft eine chemische und zugleich, wie bei der Kohle, von einer gewissen mechanischen Beschaffenheit oder Porosität abhängig ist.

Die chemischen Beziehungen zeigen sich deutlich in dem Verhalten der Kalisalze zu den Ackererden und ihrer Umsetzung in Kalk- und Magnesiaverbindungen. Die Ackererden ziehen nicht das Salz, sondern die Basis, das Kali, an, und es ist wahrscheinlich, dafs die Absorption des Alkali's nicht erfolgen würde, wenn die Säure nicht einen Körper vorfände, der das Kali vertritt und die Säure neutralisirt.

Wäre die Anziehung der Ackererde zu dem Kali eine rein chemische, so würde sie abhängig sein von einer im Boden vorhandenen chemischen Verbindung, und die Menge des absorbirten Alkali's würde im Verhältnifs stehen müssen zu der Menge dieser Verbindung.

Alle untersuchten Erden waren Gemenge von Thon und Kalk und enthielten zum Theil eine gewisse Menge Sand mechanisch beigemischt.

Wenn die absorbirende Eigenschaft abhängig war von dem Thonsilicat, so mufste sie mit dem Steigen des Kalks ab- oder mit dem des Thongehaltes zunehmen; allein in dieser Beziehung zeigt sich unter den untersuchten Erden mit Ausnahme der ungarischen kaum ein Unterschied, wie aus folgendem Ueberblick hervorgeht :

1000 Cubikcentimeter Ackererde von

	Bogenhausen	Gartenerde	Havannah Nr. III.
enthalten	6,6 pC.	32,2 pC.	57 pC. kohlens. Kalk
absorbirten	2366 Mgrm.	2344 Mgrm.	2266 Mgrm. Kali.

Eine besondere Beziehung des Absorptionsvermögens zu dem Thongehalt dieser Erden läfst sich in diesen Versuchen nicht erkennen. Der Bogenhauser Lehm ist so reich an Thon, dafs er zur Ziegelfabrikation allgemein verwendet wird; die Havannaherde Nr. III ist ein trockener magerer Kalkboden, von Eisenoxyd stark roth gefärbt, beide, obwohl in ihrer Zusammensetzung so aufserordentlich verschieden, besitzen sehr nahe dasselbe Absorptionsvermögen für Kali.

Es würde keinen Zweck haben, weitere Zahlenbelege dafür anzuführen, dafs weder der Kalk- noch der Thongehalt der Ackererden einen bemerklichen Unterschied in der Absorptionsfähigkeit derselben für Kali bedingen, da diese Eigenschaft offenbar beiden, dem Thonsilicat und kohlensaurem Kalke von einer gewissen physikalischen Beschaffenheit, angehört.

Was den kohlensauren Kalk betrifft, so ist es jedermann bekannt, dafs ein Stück Schreibkreide oder ein poröser Kalkstein in eine verdünnte Lösung von Kaliwasserglas gelegt zu einer steinharten, beinahe politurfähigen, wenig porösen Masse erhärtet, und dafs der kohlensaure Kalk, wie Fuchs

gefunden hat, nicht zersetzt wird, sondern dafs er sich mit einer gewissen Menge kieselsaurem Kali aus der Flüssigkeit einfach verbindet. Die Kreide wirkt in diesem Fall zum Theil wie ein Stück poröser Kohle gegen eine gefärbte Flüssigkeit; denn wenn die Kreide sehr fein gepulvert und geschlämmt mit kieselsaurem Alkali zusammengebracht wird, so wird von letzterem in jedem Fall nur sehr wenig der Flüssigkeit entzogen; ich habe 10 CC. der obigen Lösung von kieselsaurem Kali, welche 11,8 Milligrm. Alkali enthalten, nach und nach mit Kreide versetzt, und erst nach dem Zusatz von 115 CC. Kreidepulver wurde die alkalische Reaction nicht mehr bemerklich, eher vielleicht durch den Zusatz von Wasser und der dadurch herbeigeführten Verdünnung der alkalischen Lösung, als durch eine Absorption des Alkali's. Die von dem Brei abfiltrirte Flüssigkeit, durch Abdampfen concentrirt, nahm in der That die alkalische Reaction wieder an, welche durch die Verdünnung unmerklich geworden war. 115 Cubikcentimeter Havannaherde Nr. III, welche 57 pC. kohlensauren Kalk enthält, würde 259 Mgrm. kieselsaures Alkali, oder zweiundzwanzigmal soviel, als die Kreide, absorbirt haben.

Ich habe gefunden, dafs reines Thonerdehydrat kieselsaures Kali in gröfster Menge seinen Lösungen entzieht, so dafs diese ihre alkalische Reaction völlig verlieren.

In einem in dieser Beziehung angestellten Versuche absorbirte eine Quantität Thonerdehydrat, entsprechend = 2,696 Grm. geglühter Thonerde, das kieselsaure Kali aus 150 CC. einer Lösung, welche in 1000 CC. 1,185 Grm. Kali und 3,000 Grm. Kieselsäure enthielt. Nimmt man an, dafs 1 Kilogramm Thonerde als trockenes Hydrat den Raum von 1 Cubikdecimeter einnimmt, also etwa so schwer wie 1 Liter Ackererde ist, so würde 1 Liter deses Thonerdehydrats das Kali und die Kieselsäure aus 4600 CC. der erwähnten Lösung und daraus 26 Grm. Kali entzogen haben; diefs ist etwa

siebenmal mehr, als die ungarische Erde Nr. I dieser nämlichen Lösung zu entziehen vermag. Es mufs hiernach angenommen werden, dafs an dem Absorptionsvermögen der Ackererde für kieselsaures Alkali auch das den Thonerdesilicaten beigemengte Thonerdehydrat einen Antheil hat, und man bemerkt leicht, dafs diese Eigenschaft von sehr zusammengesetzter Natur ist; ich habe nicht die Absicht, eine Erklärung dieser Eigenschaft zu geben, wozu weiter ausgedehnte Versuche unumgänglich nöthig sein würden, sondern mein einziger und Hauptzweck ist, zu zeigen, dafs das Absorptionsvermögen der Ackererde für Kali eine allgemeine Eigenschaft der Ackerkrume ist; ich glaube, dafs über diesen Schlufs die Versuche von Way, sowie meine Versuche, die mit Erden von der abweichendsten Zusammensetzung angestellt sind, genügende Belege abgeben.

Die Ackererde verhält sich gegen die Kieselsäure, welche mit dem Alkali in der Lösung verbunden ist, nicht auf gleiche Weise wie gegen das Alkali, es wird nicht eine dem Kali entsprechende Menge Kieselsäure der Flüssigsäure entzogen und unlöslich gemacht.

Eine Lösung von kieselsaurem Kali von bekanntem Gehalte, die man durch Walderde filtriren liefs, gab ein braungefärbtes Filtrat von schwach saurer Reaction, in welcher man das Kali und die Kieselsäure bestimmte.

In ganz gleicher Weise wurde Gartenerde (aus dem botanischen Garten), Lehmboden von Bogenhausen, ungarische Erde (Funtmulay) mit Wasserglaslösung behandelt und von dem Filtrate, welches nicht alkalisch reagirte, 250 bis 500 CC. zur Bestimmung der darin vorhandenen Kieselsäure und des Kali's verwendet. Die Resultate waren folgende:

1000 CC. durch Walderde filtrirte Kaliwasserglaslösung behielten in Lösung 215 Milligrm. Kali und 2765 Milligrm. Kieselsäure.

1000 CC. durch Gartenerde I (botanischer Garten) filtrirte Kaliwasserglaslösung behielten in Lösung 111 Mgrm. Kali und 1699 Mgrm. Kieselsäure.

1000 CC. durch Lehmboden von Bogenhausen filtrirte Kaliwasserglaslösung behielten in Lösung 18 Mgrm. Kali und 773 Mgrm. Kieselsäure.

1000 CC. durch Gartenerde II (Hausgarten) filtrirte Kaliwasserglaslösung behielten in Lösung 18 Mgrm. Kali und 355 Mgrm. Kieselsäure.

1000 CC. durch ungarische Ackererde II filtrirte Kaliwasserglaslösung behielten in Lösung 14 Mgrm. Kali und 136 Mgrm. Kieselsäure.

Die angewandte Wasserglaslösung enthielt im Liter 1166 Mgrm. Kali u. 2780 Mgrm. Kieselsäure, durch Walderde filtrirt blieben darin zurück 215 „ „ „ 2765 „ Kieselsäure, die Walderde hatte mithin absorbirt . . 951 Mgrm. Kali u. 15 Mgrm. Kieselsäure.

In ähnlicher Weise nahm die Gartenerde I aus der Flüssigkeit auf . . . 1055 Mgrm. Kali u. 1081 Mgrm. Kieselsäure
Bogenh. Lehmboden 1148 „ „ „ 2007 „ „
Gartenerde II . nicht bestimmt „ „ 2425 „ „
Ungarische Erde II 1152 Mgrm. „ „ 2644 „ „

Die Walderde und ungarische Erde stellen in diesen Versuchen die äufsersten Grenzen der Absorptionsfähigkeit für Kieselsäure dar, die erstere hatte aus der Lösung des kieselsauren Kali's $\frac{1}{3}$ von dem Kali und so gut wie keine Kieselsäure aufgenommen, während die andere sehr nahe alles Kali und *alle* Kieselsäure, die sich in Lösung befanden, absorbirt hatte.

Die durch die Walderde, Gartenerde I und Lehmboden filtrirten Flüssigkeiten waren so reich an Kieselsäure, dafs

sie beim Abdampfen wie die Lösung eines Silicates in einer Säure gelatinirten. Die Walderde, welche die kleinste Menge Kieselsäure aufgenommen hatte, lieferte im Anfange ein Filtrat, welches braun gefärbt war und eine schwach saure Reaction besafs, ebenso waren die Filtrate der Gartenerde I und das vom Lehmboden dunkel gefärbt, und es lag nahe, den Grund des geringen Absorptionsvermögens für die Kieselsäure in der organischen Materie, oder den verwesenden Pflanzenstoffen zu suchen, welche diese Erden in gröfseren Mengen als die andere enthielten, welche mehr Kieselsäure aus derselben Lösung aufgenommen hatten.

Die folgenden Versuche dürften geeignet sein, diesen Schlufs zu bestätigen. Von den untersuchten, in höherer Temperatur scharf getrockneten Erden verlor der Waldboden an verbrennlichen Substanzen durch Glühen an der Luft 30,9 pC., die Gartenerde I 18 pC., der Lehmboden 8,7 pC., die ungarische Ackererde 9,84 pC.; die geringste Menge an organischen Substanzen enthielt die Havannaherde Nr. III, nämlich nur 5,5 pC.

Ich habe von diesen beiden letzteren Erden gleiche Volumina mit derselben Wasserglaslösung so lange versetzt, bis die Flüssigkeiten eine sehr schwache, aber vollkommen gleiche alkalische Reaction zeigten, sodann abfiltrirt und in der ablaufenden Flüssigkeit die Kieselsäure bestimmt. In diesen Versuchen waren also die Erden mit einem sehr kleinen Ueberschufs der kieselsauren Kalilösung in Berührung.

1000 CC. des Filtrates von der ungarischen Erde behielten in Lösung 1010 Mgrm. Kieselsäure; das Filtrat der Havannaherde enthielt in demselben Volum nur 580 Mgrm. Kieselsäure. Die an organischen Stoffen reichere Erde hatte demnach der Wasserglaslösung weit weniger Kieselsäure entzogen, als die daran ärmere Havannaherde. Die in der Ackererde vorhandenen organischen Substanzen oder der

Humus der Ackererde besitzen den Character einer Säure, oder die Eigenschaft, sich mit alkalischen Basen zu verbinden, in höherem Grade, als die Kieselsäure, und heben dadurch, wie es scheint, das Vermögen derselben bis zu einer gewissen Grenze auf, unauflösliche Verbindungen mit den Kalk- und Thonerdesilicaten der Ackererde einzugehen. Die chemische Natur des Bodens spielt indessen immer eine bedeutende Rolle hierbei.

Die beiden Gartenerden verhielten sich z. B. gegen die Kieselsäure des kieselsauren Kali's sehr ungleich, obwohl sie nahe dieselbe Menge verbrennlicher Substanz enthielten. Gleiche Raumtheile Erde hatten aus gleichen Raumtheilen kieselsaurer Kalilösung die eine (aus meinem Hausgarten) 1081 Mgrm., die andere (aus dem botanischen Garten) 2425 Mgrm. Kieselsäure aufgenommen, die letztere enthielt eine beträchtliche Menge kohlensauren Kalk, die andere ein grofses Verhältnifs an Kieselsand. Die Filtrate beider waren vollkommen neutral, aber sehr verschieden in ihrer Färbung. Von der einen an Kalk reichen Gartenerde war die durchgelaufene Flüssigkeit (der Lösung des kieselsauren Kali's) sehr wenig, von der sandreichen und kalkarmen stark braun gefärbt; in der landwirthschaftlichen Sprachweise ausgedrückt würde man sagen, dafs die eine (die kieselreiche) Humus von einer mehr sauren Beschaffenheit enthalten habe, als die kalkreiche Erde.

Die Walderde, welche so gut wie keine Kieselsäure absorbirte, gab calcinirt einen Rückstand, der mit Säuren nicht brauste und zum gröfsten Theil aus Kieselsand bestand; ich habe obige Walderde mit etwa 10 pC. geschlämmter Kreide nafs gemischt, getrocknet und sodann kieselsaure Kalilösung durchfiltriren lassen. Das Filtrat war neutral und weit weniger gefärbt, als vorher ohne die Kreide; es wurden erhalten aus 95 CC. Filtrat 199 Mgrm. Kieselsäure und in

100 CC. 21 Mgrm. Kali, oder in 1000 CC. 2090 Mgrm. Kieselsäure und 210 Mgrm. Kali. Vor der Berührung mit der Erde enthielt die Wasserglaslösung im Liter 1277 Mgrm. Kali und 3230 Mgrm. Kieselsäure. Die nämliche Erde *), welche bei einem grofsen Gehalte von organischen Stoffen und Mangel an alkalischen Basen aus einem Liter Wasserglaslösung, worin 1167 Mgrm. Kali und 2765 Mgrm. Kieselsäure enthalten waren, nur 15 Mgrm. Kieselsäure und 951 Mgrm. Kali aufgenommen hat, absorbirte jetzt aus demselben Volum Lösung 1140 Mgrm. Kieselsäure und 1060 Mgrm. Kali. Geschlämmte Kreide absorbirt für sich unter diesen Umständen keine bestimmbare Menge Alkali und Kieselsäure.

Ich habe zuletzt die nämliche Walderde mit einer dünnen Kalkmilch zu einem Brei angerührt und von letzterer so lange zugesetzt, bis die Masse eine schwach alkalische Reaction zeigte und diese durch Zusatz von Erde wieder hinweggenommen, so dafs also die Erde ihre saure Reaction verloren hatte, ohne dafs überschüssiger Kalk zugegen war; die Erde wurde sodann getrocknet und mit kieselsaurer Kalilösung zusammen gebracht. Die durchlaufende Flüssigkeit besafs jetzt eine schwach alkalische Reaction von Kalk, aber die Kieselsäure war von 3230 Mgrm. im Liter vermindert auf 61 Mgrm., das Kali von 1277 auf 290 Mgrm., die in der Lösung geblieben waren.

Eine bemerkenswerthe Aenderung in ihrem Absorptionsvermögen für die Kieselsäure erleiden, wie es scheint, die Ackererden durch Brennen. In der Absicht, die organische Substanz zu zerstören, wurde Bogenhauser Lehmboden an der Luft geglüht und dann mit der Lösung des Kaliwasserglases in Berührung gebracht.

*) Die Filtrirversuche, bei denen ein besonderes Verfahren nicht angegeben ist, wurden in Stechhebern angestellt von bekanntem cubischem Inhalt und bezieben sich immer auf dasselbe Volum Erde.

In dem Filtrate war keine Verminderung der alkalischen Reaction eingetreten, aber die Kieselsäure war aus der Lösung vollständig verschwunden; 20 CC. des Filtrates bedurften zu ihrer Neutralisation 24 CC. einer Oxalsäurelösung, von der 20,5 CC. genau 20 CC. der ursprünglichen Wasserglaslösung neutralisirten; es war mithin in dem Filtrate mehr Alkali als in der aufgegossenen Flüssigkeit vorhanden, und eine nähere Untersuchung ergab, dafs sich eine gewisse Menge caustischen Kalks aufgelöst hatte.

Es ist aus diesen Versuchen offenbar, dafs die im Boden vorhandenen vegetabilischen Ueberreste auf die Verbreitung des kieselsauren Hydrates und dessen Aufnahme durch die Wurzeln eine Wirkung ausüben, und es erklärt sich vielleicht hieraus der Einflufs, den ein gewisser Humusgehalt im Boden oder die organischen Ueberreste von Pflanzen mit starker Wurzelverzweigung, wie Klee, auf das Wachsthum der nachfolgenden Halmgewächse ausüben, sowie das Vorkommen von kieselsäurereichen Gewächsen in stehenden Wässern und Sümpfen, auf deren Boden sich grofse Massen von faulenden Pflanzenstoffen ansammeln.

Die oben beschriebenen Thatsachen berechtigen, wie ich glaube, zu dem Schlusse, dafs das Kali den meisten Pflanzen zur Aufnahme von dem Boden in einerlei Zustand dargeboten wird, oder dafs sie es einer gleichen oder ähnlichen Verbindung entziehen.

Das Chlorkalium, das schwefelsaure oder salpetersaure Kali wirken nicht in der Form, in der man sie dem Boden giebt, sondern ihre Base trennt sich von der Säure, die mit Kalk und Bittererde Salze von einer anderen chemischen Natur bildet.

Die Pflanze eignet sich das Kalium des Chlorkaliums, das des schwefelsauren Kali's nicht an in Folge eines Zersetzungsprocesses, welcher nach deren Aufnahme in ihrem

Organismus vor sich geht, sondern diese Zersetzung übernimmt vor ihrer Aufsaugung die Ackererde, welche das Kali der Säure, mit der es verbunden war, entzieht und in einen Zustand versetzt, in welchem es für sich allein im Wasser nicht löslich ist.

Eine jede Ackererde besitzt ein gewisses, durch eine Zahl ausdrückbares Aufsaugungsvermögen für das Kali, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs sich durch die Bestimmung desselben die Qualität mancher Ackererden wird beurtheilen lassen *).

Das Ammoniak für sich und in seinen Salzen verhält sich dem Kali vollkommen gleich; ich habe bereits früher (diese Annalen, XCIV, 377) eine Reihe von Versuchen beschrieben, welche die Resultate Way's in allem Wesentlichen bestätigen, und ich hege nicht den geringsten Zweifel, dafs alle Schlüsse, welche in Beziehung auf die Aufnahme und Assimilation des Kali's durch die Pflanzen gemacht werden können, für das Ammoniak die gleiche Berechtigung und

---

*) Die Ackerkrume verhält sich gegen Natronsalze nicht indifferent, sie entzieht der Lösung des kieselsäuren Natrons ebenfalls eine gewisse Menge dieses Alkali's, aber im Verhältnifs weit weniger als Kali.

Eine Natronwasserglaslösung, welche in 1 Liter 932 Mgrm. Natron enthielt, verlor bei der Filtration durch Lehmboden per Liter 683 Mgrm. Natron, d. h. es blieben in der Lösung 249 Mgrm. Natron zurück.

1 Liter Lehmerde von Bogenhausen bedurften bis zum Erscheinen einer schwach alkalischen Reaction 1040 CC. einer Natronwasserglaslösung, welche im Liter 1243 Mgrm. Natron enthielt; es waren mithin 1292 Mgrm. Natron absorbirt worden. Von derselben Erde absorbirt 1 Liter 2366 Mgrm. Kali.

1 Liter Gartenerde (aus meinem Hausgarten) absorbirte aus derselben Wasserglaslösung 1366 Mgrm. Natron.

1 Liter von Weihenstephan absorbirte 1440 Mgrm. Natron.

1 Liter von Schleifsheim (Versuchsfeld) absorbirte 1490 Mgrm. Natron.

Gültigkeit besitzen. Ich kann hier einer Erfahrung nicht unerwähnt lassen, welche mir vor 4 Jahren von Herrn Dr. Marquard in Bonn mitgetheilt wurde, und welche in Beziehung auf das Absorptionsvermögen des Thons für Ammoniak merkwürdig genug ist.

Um das Kupferoxyd aus Kupferschiefer, in welchem es in der Form von Malachit und Lasur eingesprengt war, auszuziehen, kam ein Fabrikant am Rhein auf die Idee, sich hierzu des Ammoniaks zu bedienen, welches in Versuchen im Kleinen seinem Zweck entsprechende Resultate gegeben hatte. Er construirte mit einem beträchtlichen Aufwand einen Ausziehungsapparat im Grofsen, der aus zwei Kesseln bestand, die durch ein sehr weites Rohr mit einander in Verbindung standen. In den einen Kessel kam die Ammoniakflüssigkeit; die Röhre war angefüllt mit dem Kupferschiefer und der zweite Kessel diente als Condensator. Der Einrichtung gemäfs sollte Ammoniak und Wasserdampf durch das Rohr mit Kupfererz getrieben, sich darin condensiren, das Kupferoxyd auflösen und die Lösung in den zweiten Kessel überfliefsen. Die Röhre sollte alsdann mit frischem Kupfererz gefüllt und das Ammoniak der gesättigten Lösung durch Kochen ausgetrieben zum zweitenmal zum Ausziehen einer neuen Portion des Kupfererzes dienen, und da der Apparat luftdicht verschlossen war, so hoffte man, dasselbe Ammoniak ohne Verlust zum Ausziehen grofser Quantitäten Kupfererz gebrauchen zu können. Der eine der beiden Kessel diente immer abwechselnd als Condensator. Der erste Versuch gelang insofern, als sich in dem einen Kessel wirklich eine Lösung von Kupferoxyd ansammelte; allein beim Durchtreiben durch eine zweite Portion Kupferschiefer verschwand das Ammoniak auf eine für den Fabrikanten unbegreifliche Weise, so dafs das Verfahren aufgegeben werden mufste. Das Verschwinden des Ammoniaks in diesen Operationen war ohne

Zweifel durch dessen Absorption von dem Thon des Kupferschiefers herbeigeführt worden, und es kann diese Thatsache als ein Beweis für die mächtige Anziehung zwischen beiden angesehen werden, welche selbst durch den Einfluſs einer hohen Temperatur nicht aufgehoben zu werden scheint.

Es ist möglich, daſs bei gewissen Thonsorten das Absorptionsvermögen für das Ammoniak groſs genug ist, um damit bei der Fabrikation von künstlichen Düngern das Ammoniak sehr verdünnten ammoniakalischen Flüssigkeiten, gefaultem Harn und andern zu entziehen und statt einer Säure zu binden.

Harnstoff, welcher bekanntlich in seiner Fäulniſs in kohlensaures Ammoniak sich umsetzt, wird seinen Lösungen durch Ackererde nicht entzogen. Eine Auflösung von Harnstoff (2000 Mgrm. im Liter) bedurfte zur Fällung vor und nach der Filtration durch Ackererde einer ganz gleichen Portion von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so daſs keine Spur davon durch die Ackererde absorbirt zu sein schien.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurer Bittererde oder phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak verhält sich gegen Ackererde ähnlich wie die eines Kali- oder Ammoniaksalzes, und gerade dieses Verhalten scheint zu beweisen, daſs die Wirkung der Ackererde auf diese Lösungen nur zum Theil auf der Bildung von chemischen Verbindungen beruht.

Während bei den Kali- und Ammoniaksalzen nur das Alkali von der Ackererde angezogen und festgehalten wird, erstreckt sich diese Anziehung bei den phosphorsauren Salzen im Wesentlichen auf die Phosphorsäure.

Ich habe keine Erde in Händen gehabt, welche diese Eigenschaft nicht in bemerklichem Grade besessen hätte, und ich zweifle nicht, daſs sie allen Ackererden angehört, mit Ausnahme vielleicht der russischen Schwarzerde, welche mit

phosphorsaurem Kalke so gesättigt sein soll, dafs sich unterhalb ihrer Ackerkrume dieses Salz in nierenförmigen Ablagerungen (möglicher Weise aus seiner kohlensauren Lösung) ansammelt *).

Ich habe Kalkwasser mit verdünnter Phosphorsäure versetzt, so dafs weder eine alkalische noch saure Reaction bemerklich war und den entstandenen Niederschlag in Wasser gelöst, welches mit Kohlensäure gesättigt war; in ganz gleicher Weise stellte ich mir Auflösungen von phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak in kohlensaurem Wasser dar.

Ich brachte abgemessene Quantitäten dieser Lösungen mit verschiedenen Ackererden in Berührung, bis Proben von den abfiltrirten Flüssigkeiten durch eine deutliche Reaction mit Molybdänsäure die Anwesenheit von Phosphorsäure zu erkennen gaben. Es wurde in dieser Weise annäherungsweise vermittelt, dafs aus der Lösung des phosphorsauren Kalks, welche im Liter 610 Mgrm. phosphorsaure Kalke enthielt:

1000 CC. Lehmerde von Bogenhausen absorbirten 1098 Mgrm. phosphorsauren Kalk.

1000 CC. Gartenerde (aus meinem Hausgarten) absorbirten 976 Mgrm. phosphorsauren Kalk.

1000 CC. Erde von Weihenstephan absorbirten 976 Mgrm. phosphorsauren Kalk.

1000 CC. Erde von Schleifsheim absorbirten 976 Mgrm. phosphorsauren Kalk.

Diese Versuche zeigen, dafs diese verschiedenen Erden bei gleichem Volum in ihrem Absorptionsvermögen für Phosphorsäure sehr wenig abweichen.

---

*) Nach einer mündlichen Mittheilung des Herrn Professors Ilisch aus St. Petersburg.

Die von den Erden abfiltrirten Flüssigkeiten waren beinahe eben so kalkhaltig wie zuvor und schienen im eigentlichen Sinne nur die Phosphorsäure verloren zu haben; aber diese Ackererden enthielten eine beträchtliche Menge kohlensauren Kalk. Während demnach der phosphorsaure Kalk von der Erde seiner Lösung in kohlensaurem Wasser entzogen wurde, behielt dieses sein Lösungsvermögen für den kohlensauren Kalk; es bildete sich saurer kohlensaurer Kalk, welcher unzersetzt durchfiltrirte.

Aus einer Lösung von phosphorsaurem Kalk in kohlensaurem Wasser wird durch Zusatz von geschlämmter Kreide der phosphorsaure Kalk nicht entzogen, die Flüssigkeit behält ihre Reaction auf Phosphorsäure unverändert.

Aehnlich wie gegen phosphorsauren Kalk verhalten sich die Ackererden gegen phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Auch bei diesem Salz zeigten die Ackererden in ihrem Absorptionsvermögen nur sehr geringe Unterschiede.

Gleiche Volumina Bogenhauser Lehmerde, Gartenerde, Erde von Weihenstephan und Schleifsheim absorbirten dieselbe Menge phosphorsaures Bittererde-Ammoniak, d. h. sie entzogen dieses Salz einem gleichen Volum seiner Lösung in kohlensaurem Wasser. 1000 CC. dieser Erden bedurften bis zur Nachweisbarkeit der Phosphorsäure im Filtrate 1800 CC. einer Lösung, welche im Liter 1425 Mgrm. Bittererdesalz enthielt; die Phosphorsäure, Bittererde und das Ammoniak verschwanden gleichzeitig aus der Lösung; an ihrer Stelle enthielt das Filtrat eine reichliche Menge Kalk. Das Filtrat von der Schleifsheimer Erde enthielt in 1800 CC. 884 Mgrm. Kalk, das Filtrat von der Gartenerde 524 Mgrm., das von der Erde von Weihenstephan 402 Mgrm., das von der Bogenhauser Lehmerde 456 Mgrm. Kalk. Diese Kalkmengen stehen offenbar unter einander oder zu dem früher gelösten phosphorsauren Salze in keiner Beziehung.

Aus der Auflösung von phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak in kohlensaurem Wasser wird beim Zusammenbringen mit geschlämmter Kreide das Bittererdesalz nicht gefällt, der Kalk tritt nicht an die Stelle der Bittererde.

Aus dem beschriebenen Verhalten der Ackererde gegen Kali, Ammoniak und Phosphorsäure geht, wie ich glaube, unzweifelhaft hervor, dafs die Mehrzahl unserer Culturgewächse ihre wichtigsten und zum Wachsthum wesentlichsten mineralischen Bestandtheile nicht aus einer Lösung vom Boden empfangen kann; denn wenn das Kali, das Ammoniak den Säuren, womit sie verbunden sind, sowie dem Wasser so vollständig entzogen werden, dafs nach dem Durchgang ihrer Lösungen durch Schichten, die nicht höher als die gewöhnliche Ackerkrume sind, die chemische Analyse kaum Spuren von diesen Stoffen mehr nachzuweisen vermag, so läfst es sich nicht denken, dafs Regenwasser für sich oder mit Hülfe von wenigen Procenten Kohlensäure das Vermögen besitzt, diese Stoffe der Ackerkrume zu entziehen und eine Lösung zu bilden, die sich im Boden fortbewegen kann, ohne die gelösten Substanzen wieder zu verlieren. Dasselbe mufs für die Phosphorsäure und die phosphorsauren Salze gelten. Das mit Kohlensäure vollständig gesättigte Wasser wird überall, wo es Körnchen von phosphorsaurem Kalk antrifft, dieses Salz auflösen; allein dieses Lösungsmittel kann nur bewirken, dafs sich das phosphorsaure Salz in der Ackererde verbreitet, die Lösung kann ebenfalls den Ort, wo sie sich gebildet hat, nicht verlassen, ohne dafs das aufgelöste Salz derselben von Ackererde, welche nicht damit gesättigt ist, wieder entzogen wird.

In dem Boden sind diese Stoffe in einem ähnlichen Zustande, wie etwa Farbstoffe in der Kohle oder Jod in Jodstärkmehl, enthalten in einem für die Aufnahme durch die Wurzeln geeigneten Zustand, aber für sich nicht löslich im

Regenwasser und nicht eher hinwegführbar durch dieses Lösungsmittel, als bis die Ackerkrume damit gesättigt ist.

Die Zusammensetzuug unserer gewöhnlichen Flufswasser, so wie des Wassers unserer Quellen und der Abzugswasser (Drainwasser) von Feldern dürften geeignet sein, diesen Schlüssen als Stützen zu dienen.

Von den Herren Graham, Miller und Hofmann sind (Chem. Soc. Qu. J. IV, 375) eine Anzahl vortrefflicher Analysen von Flufs- und Quellwasser bekannt gemacht worden, aus welchen sich ergiebt, dafs 100000 Gallons oder 500 Tons Themsewasser, der Themse an fünf verschiedenen Stellen entnommen, enthalten haben :

Pfunde	Thames Dillen	Kew	Barnes	Redhouse Battersea	Lambeth
Kali	1,3	4,71	3,55	10	7,3

Die folgenden Quellwasser enthielten in 100000 Gallons = 10000 Centner :

Pfunde	Whitley	Cutshmere	Vellwool	Hindhead	Barford	Cosford-house
Kali	2,71	2,5	3	0,7	1,8	6

Thomas Way fand in Drainwasser, d. h. in Regenwasser, welches durch Ackererde auf dem natürlichen Wege durchgesickert war, in Proben von sieben verschiedenen Feldern folgende Bestandtheile (Journ. of the royal agric. Soc. Vol. XVII, 133) :

	Grains in 1 Gallon = 70000 Grains Wasser						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kali	Spur	Spur	0,02	0,05	Spur	0,22	Spur
Natron	1,00	2,17	2,26	0,87	1,42	1,40	3,20
Kalk	4,85	7,19	6,05	2,26	2,52	5,82	13,00
Magnesia . . .	0,68	2,32	2,48	0,41	0,21	0,93	2,50
Eisenoxyd und Thonerde . . .	0,40	0,05	0,10	—	1,30	0,35	0,50
Kieselsäure . . .	0,95	0,45	0,55	1,20	1,80	0,65	0,85
Chlor	0,70	1,10	1,27	0,81	1,26	1,21	2,62
Schwefelsäure . .	1,65	5,15	4,40	1,71	1,29	3,12	9,51
Phosphorsäure . .	Spur	0,12	Spur	Spur	0,08	0,06	0,12
Ammoniak . . .	0,018	0,018	0,018	0,012	0,018	0,018	0,006

Ganz ähnliche Resultate erhielt Dr. Krocker in seinen Analysen von Drainwasser von Proskau (siehe Liebig und Kòpp's Jahresber. f. 1853, 742) :

	Drainwasser (in 10000 Theilen) :					
	a.	b.	c.	d.	e.	f.*)
Organische Substanz . . .	0,25	0,24	0,16	0,06	0,63	0,56
Kohlensaurer Kalk	0,84	0,84	1,27	0,79	0,71	0,84
Schwefelsaurer Kalk . . .	2,08	2,10	1,14	0,17	0,77	0,72
Salpetersaurer Kalk	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
Kohlensaure Magnesia . . .	0,70	0,69	0,47	0,27	0,27	0,16
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,01
Kali	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,06
Natron	0,11	0,15	0,13	0,10	0,05	0,04
Chlornatrium	0,08	0,08	0,07	0,03	0,01	0,01
Kieselerde	0,07	0,07	0,06	0,05	0,06	0,05
Summe d. festen Bestandtheile	4,21	4,25	3,37	1,53	2,58	2,47

*) a. Drainwasser von dem Boden mit dem Untergrund A. gesammelt 1. April 1853. — b. desgleichen, gesammelt 1. Mai 1853, nach einem Regen von 218 Cubikzoll auf den Quadratfufs. — c. Drainwasser des vorhergehenden Bodens, gemischt mit dem von einem humosen Thonboden, mit kalkreichem Letten als Untergrund, im

Diese Drainwasser enthalten alle Stoffe, welche das Regenwasser aus der Ackerkrume aufzulösen vermag, und ihre Zusammensetzung giebt einen Begriff von der Menge derselben, welche eine Pflanze während ihrer Vegetationsperiode aus dieser Lösung möglicher Weise empfangen kann.

Nehmen wir an, dafs auf ein Hectar Feld in einem Jahr 12 Millionen Pfund Regenwasser fallen, und dafs der dritte Theil dieses Wassers im Boden sich mit allen den Bestandtheilen in gleichem Grade wie obige Drainwasser sättige, und diese 4 Millionen Pfunde in den Monaten Juni, Juli, August und September vollständig von den Wurzeln der darauf gebauten Kartoffelpflanzen aufgenommen werden und durch ihre Blätter verdunsten, so würden alle Kartoffelpflanzen zusammen aus dieser Lösung, wenn sie den Gehalt der von Way analysirten Drainwasser enthielten, von einem Hectar von vier Feldern noch kein einziges Pfund, von zwei andern Feldern vom Hectar etwas über ein Pfund und von einem siebenten Hectar zwei Pfund Kali empfangen.

Ein Hectar Feld liefert aber eine mittlere Ernte Kartoffeln, welche 408 Pfund Asche und darin 200 Pfund Kali enthalten.

Denken wir uns die Felder, deren Drainwasser Dr. Krocker analysirte, mit Runkelrüben bestellt, und nehmen wir auch hier an, dafs vier Millionen Pfund mit Mineralbestandtheilen aus dem Boden gesättigtes Regenwasser in die Pflanze während ihrer Vegetationszeit übergegangen seien, so würden diese den Runkelrübenpflanzen von vier Feldern

---

October 1853 untersucht. — d. Drainwasser von dem Boden B, im October 1853 gesammelt. — Durch die Wasserfurchen von einem schweren Thonboden e. Anfangs Juni, f. Mitte August nach starken Regengüssen abgelaufenes Wasser.

vom Hectar nur 8 Pfund, von einem andern 16 Pfund und von einem dritten 24 Pfund Kali haben zuführen kennen.

Die mittlere Ernte Rüben von einem Hectar Feld beträgt aber mit Blättern 1000 Centner, welche 1144 Pfund Aschenbestandtheile und darin 495 Pfund Kali enthalten!

Der Ammoniakgehalt in den von Way analysirten Drainwassern ist aufserordentlich gering; es ist kaum möglich, sich zu denken, dafs 1 Pfund Ammoniak in 3½ Millionen Pfund Wasser gelöst einen bemerklichen Einflufs auf die Vegetation äufsern könne.

In dem Themsewasser war dessen Quantität in einer Gallone (70000 Grains) von vier Orten genommen nicht bestimmbar; und in dem aus der Themse bei Redhouse Battersea genommenen finden sich 3 Theile in 7 Million Theilen Wasser (siehe Liebig u. Kopp's Jahresber. f. 1851, S. 658). Als Rieselwasser würde unstreitig das Themsewasser eine bedeutende Erhöhung des Heuertrages auf vielen Wiesen hervorbringen, aber sicherlich nicht durch die Zufuhr von Ammoniak, an welchem dieses Wasser, sowie im Allgemeinen das Flufs- und Bächewasser, so arm ist.

Der Gehalt an Phosphorsäure in den Drain-, Flufs- und gewöhnlichen Quellwassern ist geradezu = Null; Krocker fand in dem Drainwasser keine Phosphorsäure, in drei Drainwassern fand Way nur Spuren, in vier andern in 7 Million Theilen Wasser in zwei 12, in den andern 8 und 6 Theile Phosphorsäure.

Aus dem Verhalten der Ackerkrume geht hervor, dafs die Pflanze in der Aufnahme ihrer Nahrung selbst eine Rolle spielen mufs; als organisches Wesen ist ihre Existenz nicht gänzlich abhängig von äufseren Ursachen.

Empfingen die Landpflanzen ihre Nahrung aus einer Lösung, so würden sie von dieser Lösung der Zeit nach und im Verhältnifs nur so viel aufnehmen können, als Wasser durch

ihre Blätter verdunstet, sie würden nur aufnehmen können, was die Lösung enthält und zuführt. Es ist ganz gewifs, dafs das Wasser, welches den Boden durchfeuchtet, so wie die Verdunstung durch die Blätter in dem Assimilationsprocesse als nothwendige Vermittelungsglieder mitwirken; allein in dem Boden besteht eine Polizei, welche die Pflanze vor einer schädlichen Zufuhr schützt; sie wählt aus, was sie bedarf, und was der Boden darbietet kann nur dann in ihren Organismus übergehen, wenn eine innere, in der Wurzel thätige Ursache mitwirkt.

Es ist wahrscheinlich, dafs die gröfste Anzahl der Culturpflanzen darauf angewiesen ist, ihre mineralische Nahrung direct von der Ackerkrume zu empfangen, und dafs ihr Bestehen gefährdet wird, dafs sie verkümmern und absterben, wenn ihnen diese Bestandtheile in einer Lösung zugeführt werden.

Es ist sehr schwer, sich eine Vorstellung zu machen, in welcher Weise die Pflanzen mitwirken, um die Auflösung der Mineralbestandtheile zu bewerkstelligen; dafs Wasser für den Uebergang derselben unentbehrlich ist, versteht sich wohl von selbst.

Man findet häufig in Wiesen glatte Kalkgeschiebe, deren Oberfläche mit feinen Furchen netzartig bedeckt ist, und wenn der Stein frisch aus der Erde genommen wird, so sieht man, dafs eine jede vertiefte Linie oder Furche einer Wurzelfaser entspricht, wie wenn sich diese in den Stein eingefressen hätte.

Die Schwierigkeit der Erklärung darf zunächst nicht abhalten, die Thatsachen an sich nach allen Richtungen hin festzustellen und den Umfang ihres Einflusses zu ermitteln. Ausnahmen giebt es genug.

Für viele Wasserpflanzen, deren Wurzeln den Boden nicht berühren, müssen, wie sich von selbst versteht, für die Aufnahme ihrer mineralischen Nahrung andere Gesetze

bestehen, sie müssen sie wie die Seegewächse aus dem umgebenden Medium nehmen, denn überall, wo eine Pflanze wächst, mufs sie die Bedingungen ihrer Existenz vorfinden.

Die Untersuchung der Wasserlinsen (Lemna trissulea) bot in dieser Hinsicht einige interessante Beobachtungen dar. Diese Pflanze wächst in stehenden Wassern, Teichen und Sümpfen und schwimmt auf der Oberfläche des Wassers, so dafs ihre Wurzeln aufser aller Berührung mit dem Boden sind.

Ich habe eine Portion dieser Pflanzen von einem künstlichen Sumpfe des hiesigen botanischen Gartens gesammelt, getrocknet und verbrannt und ihren Aschengehalt bestimmt; es wurden gleichzeitig 10 bis 15 Liter des Sumpfwassers, welches eine schwach grünliche Farbe besafs, filtrirt und zur Trockne abgedampft; die Asche so wie der Salzrückstand des Wassers wurden der Analyse unterworfen.

Ich gestehe, dafs ich erstaunt gewesen bin über die grofse Menge Mineralbestandtheile, welche diese Pflanze enthält, und meine Verwunderung nahm nicht wenig zu durch die Analyse des Sumpfwassers, welches sowohl hinsichtlich der Menge als der Natur seiner Bestandtheile eine ganz unerwartete Zusammensetzung erkennen liefs. Um die Vergleichung zu erleichtern stelle ich die Analysen beider neben einander.

	Asche von Wasserlinsen	Salzrückstand des Wassers aus dem botanischen Garten
	100 Th. getrocknete Linsen gaben 16,6 Th. Asche.	1 Liter enthält 0,415 Grm. Salzrückstand (schwach geglüht).
	In 100 Th. d. schwach geglühten Asche sind enthalten :	In 100 Th. der Salze sind enthalten :
Kalk	16,82	35,00
Bittererde	5,08	12,264
Kochsalz	5,897	10,10
Chlorkalium	1,45	—
Kali	13,16	3,97
Natron	—	0,471
Eisenoxyd mit Spuren von Thonerde	7,36	0,721
Phosphorsäure	8,730	2,619
Schwefelsäure	6,09	8,271
Kieselsäure	12,35	3,24.

Die Vergleichung der Zusammensetzung des Wassers mit den Aschenbestandtheilen ergiebt, dafs alle Mineralsubstanzen des ersteren, bis auf das Natron, sich in der Pflanze befinden, aber in einem sehr geänderten Verhältnisse; das Wasser enthält 45 pC. Kalk und Magnesia, die Pflanze nur 21 pC. von beiden; das Wasser enthält 0,72 pC. Eisenoxyd, die Pflanze zehnmal mehr; die Unterschiede zwischen Phosphorsäure, Kali u. s. w. sind nicht minder grofs. Es fand offenbar eine Auswahl statt, die Pflanze nahm die löslichen Mineralbestandtheile in den Verhältnissen auf, wie sie sie für ihren Lebensprocefs bedurfte, und keineswegs in den Verhältnissen, in denen sie ihr von der Flüssigkeit dargeboten wurden.

Sehr bemerkenswerth ist der Reichthum an Mineralbestandtheilen in dem Sumpfwasser, denn die Menge derselben ist über zehnmal gröfser, als in dem Drainwasser und über 25- bis 30mal gröfser als im Quellwasser; in seinem qualitativen Gehalt stellt dieses Wasser ein Mineralwasser dar, wie es aufser in Sümpfen wohl in der Natur nicht vorkommen mag.

Der Gehalt dieses Wassers an Kali, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure und Eisen erklärt sich, wie ich glaube, ohne Schwierigkeit. In einem Sumpfe sammeln sich nach und nach eine Menge Ueberreste von absterbenden Pflanzengenerationen an, deren Wurzeln vom Boden eine Menge von Mineralbestandtheilen empfangen haben; diese Pflanzenreste gehen auf dem Boden des Sumpfes in Verwesung über, d. h. sie verbrennen und ihre unorganischen Elemente oder ihre Aschenbestandtheile lösen sich unter Mitwirkung von Kohlensäure und vielleicht von organischen Säuren im Wasser und bleiben darin gelöst, wenn der umgebende Schlamm und die Erde, die mit dieser Lösung in Berührung ist, sich damit gesättigt haben.

Es hat sich in der That herausgestellt, dafs dieses kalihaltige Sumpfwasser, wenn es durch Erde filtrirt wird, die etwa einen Fufs ab vom Rande des Wasserbeckens genommen worden war, seinen Kaligehalt nicht verliert, während dem nämlichen Wasser das Kali von jeder anderen Erde mit Schnelligkeit entzogen wird.

An vielen Orten wird der Schlamm aus Teichen, stehenden Wassern und manchen Sümpfen als ein treffliches Mittel hochgeschätzt, um die Felder zu verbessern und ihre Fruchtbarkeit zu erhöhen. Es ist klar, dafs eine solche Art von Schlamm gleich einer Ackerkrume wirkt, welche, mit gelösten Pflanzennahrungsmitteln oder Dungstoffen in Berührung, so viel davon aufgenommen hat, als sie überhaupt aufnehmen kann, und ihre Wirkung findet in der Beschaffenheit des Sumpfwassers eine genügende Erklärung.

Es ist zuletzt begreiflich, wenn in manchen Acker- und Gartenerden Pflanzenreste sich anhäufen und verwesen, dafs das Wasser, welches diesen Boden durchdringt, viele Mineralsubstanzen auflöst, die sich sonst darin nicht vorfinden.

Es ist zu beklagen, dafs die Untersuchungen von Verdeil und Risler (Journ. f. pr. Ch. LVII, 112) uns über die Menge von Kali und Phosphorsäure, welche laues Wasser dem Boden entzieht, in völliger Unwissenheit gelassen haben; sie zogen etwa 40 Pfund Ackererde mit lauem destillirtem Wasser dreimal aus, brachten den klaren gelblichen Auszug zur Trockene, äscherten denselben ein und analysirten den Rückstand; sie fanden darin in der Mehrzahl der Fälle nicht über 4, in andern 6 bis 8 und 9 pC. phosphorsauren Kalk; der Rückstand von der Ackererde von Potager enthielt 11, der von Satory 18 pC. phosphorsauren Kalk, Chlorkalium und Chlornatrium betrugen zusammen 3 bis 9

(in 7 Fällen), sodann 14 und 18 pC.; das Kali (welches für sich nicht bestimmt wurde) und Natron der Silicate zusammengenommen erreichte in keinem Fall 8 pC.

In dieser Untersuchung ist nicht ermittelt worden, wieviel Procente Asche der Auszug hinterliefs, wieviel also von diesen Stoffen das Wasser aus der Erde aufgelöst hatte; hierauf kommt natürlich in der Beurtheilung des Werthes dieser Analysen alles an. Wenn der wässerige Auszug der Ackererde z. B. 40 Liter betrug, und darinnen $\frac{1}{10}$ pC. Aschenbestandtheile sich befanden, so machen die aus 40 Pfund der Erde gelösten Mineralsubstanzen 20 Grm. aus, und nach der Analyse würden alsdann 1000 Grm. Erde nur 31 Mgrm. Kali und 40 Mgrm. phosphorsaurer Kalk entzogen worden sein; zog das Wasser $\frac{1}{10}$ pC. dieser Substanzen aus, so giebt die Analyse des eingeäscherten Rückstandes natürlich nur die Hälfte der erwähnten Kali- und phosphorsauren Kalkmenge an.

Nach Krocker's und Way's Analyse enthält das Drainwasser $\frac{1}{10000}$ bis $\frac{1}{10000}$ an gelösten Mineralsubstanzen, und wenn man sich gefallen wollte, den Gehalt des Rückstandes von 10000 Drainwasser in Procenten auszudrücken, so würde man für das Kali und die Phosphorsäure weit mehr in die Augen fallende Zahlen erhalten haben.

Aus dem beschriebenen Verhalten der Ackererde zu den mineralischen Nahrungsmitteln, die sich im Boden befinden, oder demselben im Dünger gegeben werden, ergeben sich einige für die practische Landwirthschaft wichtige Schlüsse und Anwendungen; zunächst scheint daraus hervorzugehen, dafs für eine jede Culturpflanze, die ihre Nahrung direct dem Boden entzieht, die Quantität der aufgenommenen Stoffe in einer gegebenen Zeit und unter sonst gleichen Verhältnissen, in geradem Verhältnisse wie ihre aufsaugende Wurzeloberfläche

zunimmt, und dafs die Fruchtbarkeit oder die Ernährungsfähigkeit des Bodens durch den Gehalt desselben an Nahrungsstoffen in jedem Theil des Querschnittes des Bodens abwärts, so weit die Wurzeln reichen, bestimmt ist. In meinen chemischen Briefen (3. Aufl., S. 626) bemerkte ich: „es scheint, dafs in vielen Fällen die Hauptwirkung des Düngers auf unsern Feldern darin besteht, dafs in Folge der reichlicheren Nahrung in der oberen Kruste des Feldes die Pflanzen während der Zeit ihrer Entwickelung die zehnfache, vielleicht hundert- und tausendfache Anzahl von Wurzelfasern treiben, die sie sonst getrieben haben würden, und dafs ihr späteres Wachsthum im Verhältnifs steht zu der Anzahl dieser Organe, durch die sie befähigt werden, den minder reichlichen Nahrungsstoff in den tieferen Schichten aufzusuchen und sich anzueignen, und es erklärt sich vielleicht hieraus, warum eine im Verhältnifs zu der im Boden enthaltenen kleine Menge Ammoniak, von Alkalien und phosphorsauren Salzen die Fruchtbarkeit in so auffallendem Grade erhöht". (Siehe die nähere Entwickelung „Chemische Briefe", Neue Reihe, in der Allgemeinen Zeitung vom 6. Juli 1857, Nr. 187, Beilage.)

Ausgegeben den 30. December 1857.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CV. Bandes zweites Heft.

Electrolytische Studien;

von *H. Buff.*

Die Eigenthümlichkeit der electrisch-chemischen Zersetzung ist am unverkennbarsten durch die merkwürdige Thatsache bezeichnet, dafs die Bestandtheile der zersetzten Verbindung an getrennten Stellen, die sehr weit von einander entfernt liegen können, auftreten. Aus dieser Thatsache folgt nothwendig, dafs die kleinsten Theile eines Electrolyts, während des Vorganges seiner Zersetzung, durch die ganze Masse der Flüssigkeit sich im Zustande einer Bewegung nach bestimmten Richtungen befinden müssen. Die Erfahrung z. B., dafs bei der Electrolyse des reinen Wassers H am negativen Pole, O am positiven Pole ausgeschieden wird, beweist ein Fortschreiten der Wasserstoffatome in der Richtung vom positiven zum negativen Pole, der Sauerstoffatome in umgekehrter Richtung. Würden beide Bestandtheile des Wassers nicht gasförmig entwickelt, so müfste schliefslich der ganze Gehalt an Wasserstoff in der Umgebung des negativen Pols, aller Sauerstoff in der Umgebung des positiven Pols angesammelt werden. Der Weg der kleinsten Theile bei ihrer fortschreitenden Bewegung ist hierdurch begrenzt. Die Bewegung selbst kann darin bestehen, dafs die Atome

von H und O, gleichsam durch entgegengesetzte Kräfte getrieben, an einander vorübergleiten, oder auch, sie kann auf einer Folge von fortschreitenden Drehungen der Theilchen, der einen um die andern, beruhen. Nach der einen dieser Annahmen hat zuerst Grotthufs die electrisch-chemische Zersetzung begreiflich zu machen gesucht, nach der andern hat L. Gmelin *) den Vorgang betrachtet. Für die zweite Annahme spricht ein höherer Grad der Wahrscheinlichkeit; auch entspricht sie ganz dem Gesichtspunkte der Volta'schen Theorie. Diese Theorie führt nämlich in nothwendiger Schlufsfolge **) zu der Annahme, dafs jedes Atom Wasserstoff des Wassers dauernd mit + E, jedes Atom Sauerstoff mit — E beladen ist, beide Fluida durch die an der Berührungsstelle von H und O thätige electromotorische Kraft auseinander gehalten, beide gleichwohl sich bindend und beide in solchen Verhältnissen vorhanden, dafs wenn sie zu einander übertreten könnten, sie sich wechselseitig ausgleichen müfsten.

Gesetzt nun, in das Wasser tauchen zwei Platinstreifen *a* und *b* (Fig. 1), welche die Endpunkte einer electrischen Kette bilden, und *a* sei der positive Pol, so wird die über *a* sich ausbreitende + E die — E der benachbarten Sauerstoffmolcküle und folglich diese Moleküle selbst anziehen, die Moleküle des Wasserstoffs aber abstofsen. Indem die Sauerstoffatome sich an den Platinstreifen *a* anlehnen, bindet ihre — E einen verhältnifsmäfsigen Theil der auf dem Platin angehäuften + E. Der wechselseitige Uebertritt beider Fluida wird aber, in Folge der zwischen O und Pl an deren Berührungsstelle eintretenden electromotorischen Thätigkeit, gehindert.

---

*) Pogg. Ann. XLIV, 5.

**) Vgl. diese Annalen XCIV, 1.

Da die — E dieser Sauerstofftheilchen durch die Einwirkung der + E des Platins beschäftigt ist, so gelangt die + E der zugehörigen Wasserstofftheilchen in Freiheit und richtet ihren Einfluſs auf die — E der ihnen nahe liegenden, vom Platin entfernteren Sauerstofftheilchen, welche dadurch wieder der ungestörten Einwirkung der mit ihnen bisher verbundenen Wasserstofftheilchen entzogen werden, u. s. f. durch die ganze Flüssigkeit bis zur andern, mit — E beladenen Polplatte, deren entgegengesetzte Wirksamkeit das Ordnen der Elemente des Wassers nach bestimmter Richtung, so wie den so eben beschriebenen ersten Schritt der Fortwanderung dieser Elemente begünstigt.

Unterdessen ist die an der Platinfläche *a* durch die sich anlehnenden Sauerstoffatome gebundene + E durch neuen Zufluſs ersetzt worden; auch diese Sauerstoffatome (wenn die electromotorische Kraft der Kette gröſser ist, als die electrische Differenz von O zu Pl) sind dadurch mit + E beladen worden. Durch das Uebergewicht dieser positiven Ladung der am Platin haftenden Sauerstoffatome werden die Wasserstoffatome, welche bisher noch mit ihnen in Berührung standen, abgestoſsen und so die Trennung beider Bestandtile des Wassers an dieser Stelle vollendet.

An die Stelle des abgestoſsenen Wasserstofftheilchens des ersten Wasseratoms (Fig. 1) tritt das angezogene Sauerstofftheilchen des zweiten Wasseratoms (Fig. 2), und so thun H und O den zweiten Schritt ihrer Bewegung im entgegengesetzten Sinne.

Die Bestandtheile des Wassers in der Richtung der Zersetzung haben nunmehr folgende Stellungen angenommen. Die mit dem Sauerstoff des ersten Wasseratoms polarisirte Platinplatte hat den Sauerstoff des zweiten Wasseratoms angezogen; dessen frühere Stellung der Wasserstoff des ersten Wasseratoms jetzt einnimmt. Das dritte Sauerstoffatom hat

mit dem zweiten Wasserstoffatom die Stelle gewechselt u. s. w. Endlich haben sich an der mit H bereits polarisirten Platinplatte neue Wasserstofftheilchen angelehnt.

Zwischen dem ersten und zweiten Sauerstoffatome, die jetzt in Berührung stehen, kann vermöge der Gleichartigkeit ihrer natürlichen Beschaffenheit keine electromotorische Thätigkeit stattfinden. Die — E des letzteren ist daher durch nichts gehindert, zu der aus der Kette zugeströmten + E des ersteren überzutreten und sich mit ihr zu dem neutralen electrischen Fluidum auszugleichen. So gelangt der Sauerstoff des zweiten Wasseratoms in den natürlichen oder unelectrischen Zustand. Dasselbe geschieht und aus ähnlichem Grunde mit dem Wasserstoff des vorletzten Wasseratoms.

Es ist nun leicht einzusehen, wie, bei fortdauernder electromotorischer Thätigkeit, die gleichen Ursachen auch immer die gleichen Wirkungen hervorbringen, und wie dadurch die Sauerstoffatome mehr und mehr gegen den + Pol, die Wasserstoffatome gegen den — Pol heranrücken müssen.

Man begreift, warum mit dieser Bewegung der electropositiven und electronegativen Moleküle nach entgegengesetzten Seiten und der Quantität ihrer Ausscheidung an den Polen, die Stärke der Strombewegung im engsten Zusammenhange steht; dafs der Fortgang des Stromes durch einen Electrolyten in nichts anderem besteht, als in einem Fortrücken der beiden einfachen oder zusammengesetzten Bestandtheile des letzteren nach entgegengesetzten Seiten; dafs folglich der electrische Strom in electrisch zersetzbaren Flüssigkeiten stets von der Electrolyse und diese wieder von einer Wanderung der electrischen Elemente begleitet sein mufs.

Diese Theorie der electrisch-chemischen Zersetzung, deren Grundgedanken Fechner *) schon vor 20 Jahren

*) Pogg. Ann. XLIV, 37.

ausgesprochen und entwickelt hat, bildet eigentlich nur eine Erweiterung oder Vervollständigung der Volta'schen Theorie. Während diese, im engeren Sinne genommen, nur über den Gleichgewichtszustand der electrischen Kette Rechenschaft giebt, erklärt jene, von denselben Fundamentalsätzen ausgehend, die Vorgänge in der geschlossenen Kette. Doch bedarf sie zu diesem Zwecke noch zweier Zusätze. Der eine spricht aus.: dafs in mehrfach zusammengesetzten Electrolyten ein zusammengesetztes Atom die Rolle eines einfachen übernehmen kann, dafs z. B. im salpetersauren Silber Ag einerseits und NO_6 andererseits sich electrisch genau so zu einander verhalten, wie im Silberoxyd Ag und O. Der andere verlangt: dafs diejenigen Mengen der Bestandtheile verschiedener Electrolyte, welche einander während des Fortganges der electrischen Wanderung in ihren chemischen Verbindungen zu vertreten vermögen, gleiche Quantitäten Electricität enthalten.

Die eine dieser Annahmen, welche Daniell *) zuerst aufgestellt und in sehr weitem Umfange, theils allein, theils gemeinschaftlich mit Miller, experimentell zu rechtfertigen versucht hat, macht verständlich, warum bei der Zersetzung, z. B. des geschmolzenen salpetersauren Silbers, am —Pole nur Silber, am + Pole aber der zusammengesetzte Bestandtheil NO_6 auftritt. Die zweite Annahme begründet die Nothwendigkeit einer chemisch proportionalen Zersetzung in verschiedenen Zersetzungszellen.

In einem Aufsatze, welchen vor Kurzem Magnus **) bekannt gemacht hat, wird die Annahme, dafs die Bestandtheile der Electrolyte selbst eine bestimmte Electricität besitzen, nicht für zulässig betrachtet. Zunächst sei es nicht möglich, an irgend einem Körper in seinem natürlichen Zu-

*) Pogg. Ann. Ergänzungsb. 1, 565, 580; LXIV, 18.
**) Pogg. Ann. CII, 1.

stande Electricität zu beobachten, und daher wäre es jedenfalls gewagt, diese dennoch als vorhanden anzunehmen; ferner aber widerspreche die Ausscheidung von ungleichen Mengen eines Metalls aus den Chlorüren und Chloriden durch denselben Strom, dieser Ansicht. Auch gehe aus den Erscheinungen der Zersetzung nur hervor, dafs durch die vertheilende Wirkung der Electricität gewisse Bestandtheile vorzugsweise von der positiven, andere von der negativen angezogen werden. Dazu sei indefs nicht nöthig, dafs diese Bestandtheile für sich schon die entgegengesetzten Electricitäten besitzen, sondern nur, dafs sie in der Verbindung, in der sie sich befinden, der eine der einen, der andere der andern Electricität leichter folge; wobei es dahin gestellt bleibe, ob die einzelnen Bestandtheile diese Fähigkeit nur durch ihre gegenseitige Berührung, oder in irgend welcher andern Weise erlangen.

Obgleich diese Einwürfe in den vorstehenden theoretischen Erörterungen gröfstentheils wohl ihre Erledigung gefunden haben dürften, so verkenne ich doch nicht, dafs die Theorie den Grad der Ausbildung noch nicht besitzt, der ihr eine allgemeine Anerkennung erzwingen müfste; dafs sie z. B. nicht ausreicht, um gewisse Zersetzungsphänomene höherer Verbindungsstufen, die allerdings bis jetzt meistens nur unvollkommen studirt worden sind, mit den Anforderungen des electrolytischen Gesetzes in befriedigenden Zusammenhang zu bringen. Aber auch keine andere, mir bekannte Anschauungsweise giebt in dieser Beziehung bessere Auskunft.

In der oben erwähnten Schrift hat Magnus eine ihm eigenthümliche Theorie der electrischen Zersetzung erläutert. Es werde ihm schwer, sagt er, die Vorstellung, die er sich von der electrischen Zersetzung entworfen habe, mitzutheilen. Theils seien in neuerer Zeit so viele Theorieen von dem

Vorgange der Electrolyse veröffentlicht worden, dafs er dieselben nicht gern durch eine neue vermehre, theils sei die Vertheilung der Electricität auf einer Reihe isolirter Leiter, auf welche, wie er glaube, die electrolytischen Erscheinungen sich zurückführen lassen, noch nicht so vollständig bekannt, um diese Zurückführung in allen Theilen durchführen zu können. Er würde defshalb seine Ansicht ganz unterdrückt haben, wenn er nicht glaube, dafs dieselbe besonders geeignet sei, die Versuche in einen übersichtlichen Zusammenhang zu bringen. Nur als ein Mittel hierfür betrachte er seine Auseinandersetzung.

Es scheine ihm zunächst unmöglich, anzunehmen, dafs die Electricität sich in dem Leiter bewege, wie eine Flüssigkeit in einer Röhre; er könne sich nur vorstellen, dafs sich die Electricität von Schicht zu Schicht fortpflanze, in ähnlicher Weise wie die Fortpflanzung der Reibungselectricität oder der Electricität von grofser Spannung durch eine Anzahl isolirter Leiter erfolge. Fehlen auch die Beweise in Beziehung auf das Fortschreiten in einem metallischen Leiter, so lasse sich wenigstens mit vieler Wahrscheinlichkeit zeigen, dafs in dieser Weise der Vorgang in zersetzbaren Flüssigkeiten stattfinde.

Um seine Meinung bestimmter anzudeuten, sagt dann Magnus weiter. Man stelle sich zwei gleiche Metallplatten *A* und *B* vor, die in einiger Entfernung parallel einander gegenüber stehen, und zwischen denselben eine Anzahl isolirter Kugeln, deren Durchmesser nur klein ist im Verhältnifs zur Gröfse der Platten *A* und *B*. Liegen diese Kugeln in gleichen Abständen von einander, alle in einer geraden Linie, welche zwei homologe Punkte der beiden Platten verbindet, und erhalten diese Platten fortwährend gleiche Mengen von Electricität, die Platte *A* von positiver, die Platte *B* von negativer, so nehmen sämmtliche Kugeln

beide Electricitäten durch Vertheilung an, und zwar die positive nach der der Platte *B* zugewandten Seite, die negative nach der entgegengesetzten.

Sobald die Electricität dieser Kugeln die zum Funkenübergang nöthige Spannung angenommen hat, so zeigt sich ein Funke zwischen je zweien derselben, so wie zwischen den Platten und den ihnen zunächst befindlichen Kugeln. Solche Entladungen erneuern sich fortwährend, wenn den Platten immer von Neuem Electricität zugeführt wird. Je besser das Leitungsvermögen der Kugeln ist, um so leichter laden sie sich und um so schneller entladen sie sich wieder; um so mehr Electricität kann daher in der Zeiteinheit durch die Kugelreihe fortgepflanzt werden.

Eine ähnliche Vorstellung, wie die der Entladung durch eine Reihe isolirter Kugeln, bildet sich Magnus von dem Uebergang der Electricität durch einen Electrolyten. Denn man könne sich diesen ebenfalls als aus einzelnen Theilen bestehend denken, auf welche die Electricität der Electroden in ähnlicher Weise einwirke, wie die Electricität der Platten *A* und *B* auf die zwischen ihnen liegenden Kugeln. Der wesentliche Unterschied sei nur der, dafs in dem Electrolyten neben den successiven Entladungen zwischen den Theilchen sich zugleich ein electropositiver Bestandtheil je des einen Theilchens mit einem electronegativen Bestandtheile des zunächst folgenden vereinige.

Niemand wird in Abrede stellen können, dafs zwischen gleichartigen Molekülen einer Flüssigkeit, die, wenn auch nur durch den kleinsten Raum, von einander getrennt sind, ein auf die beschriebene Weise erfolgender Uebertritt entgegengesetzter electrischer Ladungen zu einander denkbar, ja sogar wahrscheinlich ist. Allein diefs zugegeben, was wird dadurch gewonnen zur Aufklärung gerade dessen, was den wesentlichen Unterschied im Verhalten des Electro-

lyten bilden soll, nämlich des Phänomens der electrischen Zersetzung und der damit zusammenhängenden Vorgänge? Weder die Ausscheidung der Bestandtheile an getrennten Stellen, noch die Proportionalität der Zersetzung mit der Stromstärke, noch ihre Constanz wird dadurch im Geringsten verständlicher gemacht.

Daher mag es denn auch kommen, dafs Magnus auf die Unterscheidung einer directen und indirecten electrisch-chemischen Zersetzung keinen sehr grofsen Werth zu legen scheint, und, obgleich er die Richtigkeit des Faraday'schen Gesetzes festhält, doch dasselbe in einer von der bisher üblichen sehr abweichenden Weise auslegt. So nimmt er z. B. an, dafs Jodsäure durch directe Einwirkung des Stroms in Jod und Sauerstoff zerlegt werde, und betrachtet demgemäfs 1 chemisches Aequivalent Jod als electrisch äquivalent mit 5 chemischen Aequivalenten Sauerstoff, während nach dem gewöhnlicheren Ausdrucke des Faraday'schen Gesetzes, die wasserhaltige Jodsäure, ähnlich der Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w., direct in H und JO_6 zerlegt wird; das Auftreten von Jod am — Pole aber eine indirecte Wirkung ist, ähnlich wie Salpetersäure am — Pole durch den daselbst sich ausscheidenden Wasserstoff in Stickstoffoxydgas reducirt wird.

Noch kann ich nicht umhin, einen Widerspruch zu berühren, welcher, wenn ich mich nicht täusche, in seiner Darstellungsweise enthalten ist. Magnus zieht aus zahlreichen Zersetzungsversuchen die Folgerung, dafs in einem Gemische mehrerer Electrolyte die eindringende Electricität zunächst nur von dem am leichtesten zersetzbaren und am besten leitenden aufgenommen und fortgepflanzt werden könne, und zwar so lange, als die Stromstärke einen gewissen von der Zusammensetzung der Flüssigkeit, ihrer Concentration und der Gröfse der Electroden abhängigen Grenz-

werth nicht überschritten hat. Als Beispiel zur Erläuterung dieser Eigenthümlichkeit erinnert er an das Verhalten mehrerer parallel neben einander liegender Reihen isolirter Kugeln von ungleicher Leitfähigkeit, bei welchen für eine gewisse Dichte der Electricität der Uebergang nur durch die besser leitenden Reihen geschehe, während auf den Kugeln der andern zwar eine Vertheilung, aber keine Entladung stattfinde. Wäre nun dieses Beispiel passend und überhaupt dem Vorgange bei der Electrolyse entsprechend, so müfste es, so wenigstens scheint mir die Sache, für jeden Electrolyten ein Tension geben, bei welcher zwar seine Moleküle den Zustand electrischer Vertheilung annehmen, aber den Uebergang des Fluidums von Molekül zu Molekül nicht mehr gestatten könnten. Dann wäre also der Strom unterbrochen. Diese Grenze müfste z. B. im Wasser, bei Anwendung einer geringen electromotorischen Kraft, durch allmähliche Vergröfserung der eingetauchten Platten bald erreicht werden können. Nun hat man aber gefunden, dafs gerade umgekehrt durch Vergröfserung der Platten der Strom gefördert wird.

Entgegen dem von Magnus aufgestellten Satze: dafs es für verschiedene Electrolyte verschiedener electrischer Einwirkungen bedürfe, um sie in ihre Bestandtheile zu zerlegen; oder dafs es für ein Gemische mehrerer zersetzbarer Substanzen eine Grenze gäbe, bis zu welcher nur eine derselben electrisch zersetzt werde *); entgegen diesem Satze hatte man bisher angenommen, dafs in einem Gemische mehrerer Electrolyte jeder zur Fortleitung beitrage, jeder im Verhältnisse zu seiner Leitfähigkeit und vorhandenen Menge, und dafs, wenn das sichtbare Resultat der Electrolyse dieser Annahme nicht immer entspreche, diefs eine Folge

*) Vgl. Pogg. Ann. CII, S. 15.

der secundären chemischen Einflüsse sei. Obgleich nun ein solches Verhalten, nach dem was für die Bewegung der Electricität durch verzweigte Leitungen in aller Strenge dargethan ist, die Wahrscheinlichkeit für sich hat, so ist es doch, eben aus diesem Grunde, meines Wissens bisher mehr vermuthet, als bewiesen worden.

Es schien defshalb von Interesse, einige Gründe hervorzuheben, welche, wenn auch nicht für eine unbedingte, doch wenigstens annähernde Richtigkeit desselben sprechen.

Wenn die wässerige Auflösung einer Chlorverbindung mittelst Platinpolen electrisch zersetzt und über den positiven Pol ein Mefsrohr gestellt wird, so wird sich darin gewöhnlich etwas Sauerstoffgas ansammeln, sei es in Folge eines geringen Gehaltes von Sauerstoffsalzen, oder weil das Wasser an der Zersetzung Theil nimmt.

Wenn man umgekehrt die Lösung eines Sauerstoffsalzes, welchem kleine Mengen einer Chlorverbindung beigemischt sind, der Einwirkung des Stromes unterwirft, so wird man am positiven Pol nach einiger Zeit stets den Geruch nach Chlor wahrnehmen. Diese Erscheinung zeigt sich bei den verschiedensten Stromstärken. Um zu erfahren, wie weit sie überhaupt von denselben abhängig ist, wurde ein Gemische von Salzsäure mit weniger Schwefelsäure nach und nach durch Ströme von ungleicher Stärke zersetzt und das am positiven Pole sich entwickelnde Gas gesammelt. In einem Voltameter mit reiner Schwefelsäure, das in dieselbe Kette eingeschaltet war, wurde nur der Sauerstoff aufgefangen. Da es nicht sowohl darauf ankam, die Stromstärke genau zu messen, als vielmehr den Einfluss grofser Unterschiede derselben zu prüfen, so begnügte ich mich, ihren jedesmaligen mittleren Werth durch die Dauer des Versuchs zu bezeichnen. So ergab sich die folgende Zusammenstellung.

Dauer der Zersetzung Minuten	Sauerstoff aus dem Säuregemische	Sauerstoff aus reiner Schwefelsäure
356	17,3	100
132	18,7	99
36	18,0	101,2
22	19,2	101
8,66	21,0	100

100 Abtheilungen des Meſsrohrs sind 25 CC.

Das aus dem Säuregemische erhaltene Gas wurde mit Wasser so lange geschüttelt, als sich noch etwas auflöste. Dabei verminderte sich das Gasvolum gewöhnlich um vier bis sechs Abtheilungen. Der unauflösliche Rest wurde für Sauerstoff genommen. Das Verhältniſs desselben zur Menge bewegter Electricität blieb, wie man sieht, unter sehr verschiedenen Stromstärken so ziemlich unverändert, denn die geringen Unterschiede, die man wahrnimmt, erklären sich aus der etwas gröſseren Auflöslichkeit des Sauerstoffs, wenn sich derselbe langsam und in sehr kleinen Blasen entwickelt.

Hiernach ist also *das Verhältniſs, in welchem zwei Electrolyte von ungleicher Leitfähigkeit, wie Schwefelsäure und Salzsäure, in ihrer Mischung die Electricität fortpflanzen, unabhängig von der Stromstärke.*

Ein gleiches Verhalten der nach dem negativen Pole übergeführten Stoffe läſst sich wegen der unvermeidlichen secundären Einflüsse nicht mit derselben Sicherheit darthun. Wird z. B. ein Gemische von Kupfervitriol und Zinkvitriol electrisch zersetzt, so scheidet sich, so lange Kupfer in hinreichender Menge sich in Auflösung befindet, nur dieses aus. In diesem Falle ist nun allerdings die Kupferlösung der bessere Leiter; allein fände auch das Umgekehrte statt, so würde, und zwar jetzt aus Gründen der chemischen Beschaffenheit beider Metalle, doch nur Kupfer ausgefällt wer-

den können. Chlornatrium leitet viel besser als Kupfervitriol bei gleicher Concentration der Lösung. Aus einem Gemische beider Flüssigkeiten kann dessenungeachtet, so lange noch aufgelöstes Kupfer vorhanden, nur dieses gefällt werden. Die Beschaffenheit des am negativen Pole auftretenden Metalls erlaubt also kein Urtheil über die directe Wirkungsweise des electrischen Stromes.

Eine deutlichere Einsicht über den wahren Vorgang im Innern der Flüssigkeit gewährt die Eigenschaft der Bestandtheile eines Electrolyten, zu wandern. Es ist klar, dafs dieselben Bestandtheile, welche an einem Pole electrolytisch aus der Flüssigkeit austreten, sich vorher schon in der Richtung gegen diesen Pol hin in Bewegung gesetzt haben mufsten. Läfst sich diese Bewegung beobachten, bevor noch ein Bestandtheil in der Nähe des Pols angekommen ist, so mufs man erwarten, dafs derselbe, befreit von fremdartigen Einwirkungen, bei seiner Ankunft am Pole austreten würde.

Man nehme ein nicht zu enges, etwa 6 Linien weites doppelschenkeliges Glasrohr *a b* (Fig. 3), fülle den gekrümmten Theil und den Schenkel *a c* desselben mit reinem Wasser und setze dann mittelst einer Pipette bei *d* etwas Schwefelsäure zu. Letztere wird sich mit dem Wasser ungefähr bis zur Höhe *c* mischen, während die Säule *a c* ganz frei davon bleibt. Durch vorsichtiges Zubringen von Wasser in den Schenkel *b d* läfst es sich erreichen, dafs wenigstens die obere Hälfte desselben keine Säure aufnimmt und durch Lackmustinctur blau gefärbt wird. Endlich senke man zwei am unteren Ende zu flachen Spiralen gewundene Platindrähte nur wenige Linien tief in die Flüssigkeit, und lasse den Strom einer Bunsen'schen Kette von 15 bis 20 Paaren bei *a* ein-, bei *b* wieder austreten.

Der Zersetzungsprocefs geht, wie begreiflich, äufserst langsam vor sich. Dessen ungeachtet wird man die Spuren

der Säure nach Verlauf einiger Stunden bis in der Umgebung des positiven Pols wahrnehmen; zugesetzte Lackmustinctur z. B. wird dann augenblicklich roth gefärbt, selbst wenn der Abstand *a c* zwei bis drei Zoll beträgt. Dasselbe bemerkt man nicht am negativen Pole; im Gegentheil, sollten sich daselbst beim Anfange des Versuches Spuren von Säure gezeigt haben, so verschwinden sie nach und nach vollständig. Die rothgefärbte Lackmustinctur wird blau. Diffusion konnte folglich nicht die Ursache sein jenes Erhebens der Säure durch das Wasser gegen den positiven Pol hin, und ihres Sinkens am negativen Pole. Wenn man sich aber erinnert, dafs während des Durchganges des Stromes die Elemente der Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie die des Wassers gerichtet werden, dafs dabei Schwefelsäure nach dem Daniell'schen Gesetze in $SO_4 + H$ gespalten wird, dafs der zusammengesetzte Bestandtheil SO_4 zu H in der Schwefelsäure dieselbe electrische Beziehung hat, wie im Wasser O zu H, dafs mithin O des Wassers durch SO_4 der Schwefelsäure vertreten werden kann; so versteht man ohne Schwierigkeit, wie die Grenze *c* zwischen Schwefelsäure und Wasser sich nach und nach heben mufs. So weit die Schwefelsäure in dem Wasser vorgedrungen ist, mufs sie, als der bei weitem bessere Leiter, vorzugsweise für die Fortpflanzung der Electricität benutzt werden, und so kommt es, dafs sie in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit bis zur Electrode fortschreitet.

Wenn man den unteren Theil desselben gebogenen Rohres (Fig. 3) mit einer Lösung von Aetzkali füllt und darauf zwei Säulen reinen Wassers aufschichtet, so sieht man nunmehr das Aetzkali sich gegen den negativen Pol erheben. Waren Anfangs Spuren davon in der Umgebung des positiven Pols, so verschwinden sie nach und nach. Hatte die flüssige Säule *b d* etwas Schwefelsäure enthalten,

so entfernt sich dieselbe vom negativen Pole und Aetzkali tritt an ihre Stelle. Nach längerer Zeit dringt die Schwefelsäure durch das Aetzkali sogar bis zum positiven Pole vor. Dieses Fortschreiten der Säure wird verhältnifsmäfsig zur Menge bewegter Electricität beschleunigt, wenn die den Bogen *c d* (Fig. 3) füllende Kalilösung sehr verdünnt ist, offenbar weil dadurch das Leitungsvermögen der Säure relativ zu der des Kali's zunimmt.

Wenn der Bogen *d c* des doppelschenkeligen Rohres mit einer Lösung von Kupfervitriol gefüllt und auf beiden Seiten Wasser mit der oben beschriebenen Vorsicht zugesetzt worden war, so läfst sich die Grenzfläche der metallischen Lösung in beiden Schenkeln sehr deutlich wahrnehmen und bezeichnen. Unter der Einwirkung des Stromes tritt Schwefelsäure in die Wassersäule *c a* und bei *d* bildet sich ein Ring von Kupferoxydhydrat, der beim Wechsel der Stromesrichtung nach einiger Zeit wieder verschwindet.

Hatte man der Wassersäule *d b* etwas Säure, am besten reine Essigsäure, beigemischt, und geht der Strom in der Richtung *a c d b*, so hebt sich das Kupfer bis zum Poldrahte *b*, wo es metallisch gefällt wird. Zugleich bemerkt man an der Stelle, wo früher das Kupferoxydhydrat ausgeschieden worden war, die Entstehung einer tiefer blau gefärbten Schicht, indem die Essigsäure die Stelle der fortgewanderten Schwefelsäure einnimmt. Diese Schicht verdickt sich nach beiden Seiten, rückt aber hauptsächlich nach unten mit scharf begrenzter Fläche vorwärts. Gleichzeitig bemerkt man im andern, dem positiven Schenkel, eine Senkung der Grenzfläche *c a*, d. h. ein Anwachsen der farblosen, wasser- und schwefelsäurehaltigen Säule *a c*. Dieses Fortrücken des Kupfers im Sinne vom positiven gegen den negativen Pol betrug binnen 24 Stunden einen halben Zoll. Die Säule war aus 15 Paaren zusammengesetzt, und die Lösung enthielt

höchstens halb so viel Kupfer, als sie bei der herrschenden Temperatur von 15° aufnehmen konnte. In einer concentrirteren Lösung bemerkte ich ein weit langsameres Fortrücken der Grenzfläche.

Aehnlich wie in dem vorbeschriebenen Versuche die Schwefelsäure und Essigsäure, verhalten sich die mit den Eigenschaften der Säuren begabten höheren Oxydationsstufen der Metalle. So fand ich wenigstens für Chromsäure und Mangansäure. Als z. B. neutrales chromsaures Kali den unteren Theil des gebogenen Rohres ausfüllte und darauf zwei Wassersäulen aufgeschichtet waren, sah man nach einiger Zeit die Grenzfläche *c* des chromsauren Salzes sich röthen und diese rothe Färbung in Zeit von 24 Stunden bis zur Polfläche aufsteigen. In der Wassersäule *d b* sammelte sich Aetzkali, und die Grenzfläche *d*, durch die gelbe Farbe des Chromsalzes sehr deutlich zu unterscheiden, senkte sich. Die gegen den positiven Pol aufgestiegene Flüssigkeit $1^1/_2$ Zoll hoch abgehoben war Chromsäure, aus welcher durch Concentration keine Spur von chromsaurem Kali abgeschieden werden konnte.

Gemische mehrerer Electrolyte lassen sich in ähnlicher Weise wie die einzelnen Verbindungen prüfen. Es scheint mir unzweifelhaft, dafs wenn in einer solchen Mischung die eine oder andere der enthaltenen Substanzen zu der Fortleitung der Electricität nichts beiträgt, dieselbe auch an der fortschreitenden Zersetzung und der damit verknüpften Wanderung nicht theilnehmen kann. Dadurch ist also ein Mittel gegeben, das Verhalten aufgelöster Verbindungen in dieser Beziehung zu studiren, und zwar unabhängig von allen an den vorzugsweise sogenannten Zersetzungsstellen, an den Electroden, möglichen Störungen.

Es mag genügen, einige Beispiele hervorzuheben.

Der untere Theil des doppelschenkeligen Rohrs (Fig. 3) enthielt ein Gemische von schwefelsaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Kupfer. Die Säulen *c a* und *d b* waren wie bei den früheren Versuchen 3 bis 4 Zoll hoch und reines Wasser. Auf Erzielung einer möglichst scharfen Begrenzung des Wassers und der Salzlösung war besonders auf der Seite des negativen Pols gesorgt worden. Der Strom wenn auch durch 15 Paare getrieben konnte in der ersten Zeit begreiflich nur eine sehr geringe Stärke besitzen; doch war nach 6 bis 8 Stunden die Schwefelsäure bis zum positiven Pole aufgestiegen. Bei *d* erschien ein Ring von Kupferoxydhydrat, der nach und nach den ganzen Querschnitt ausfüllte. Die flüssige Säule *d b* war farblos geblieben. Gleichwohl bedeckte sich der negative Platindraht mit Kupfer. Dieses konnte nur von Ammoniak getragen dahin gelangt sein, denn anfangs war die Wassersäule frei davon. Unter dem Einflufs des jetzt etwas kräftiger gewordenen Stroms bildete sich in den folgenden 12 Stunden ein dicker schwammiger Kupferabsatz, bei fortdauernder Entwicklung von Wasserstoffgas am negativen Pole. Zugleich trat der Geruch nach Ammoniak immer deutlicher hervor. Die Gegenwart von freiem Ammoniak war aber auch dadurch zu erkennen, dafs sich über dem Hydratniederschlag bei *d* ein dunkelblauer durchsichtiger Kranz bildete.

Offenbar waren also beide Salze zersetzt worden, was, wenigstens bezüglich des Ammoniaksalzes, nicht hätte sein können, wenn dasselbe nicht zur Leitung des Stroms mit verwendet worden wäre. Dafs aber auch der Kupfervitriol an der Leitung Theil nahm, ging auf's Unzweideutigste daraus hervor, dafs seine Grenzfläche bei *c* sich zur Zeit der Beendigung des Versuchs, nach 24 Stunden, um mehrere Linien gesenkt hatte.

Wenn man anstatt der schwefelsauren Verbindungen des Ammoniaks und Kupfers eine Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak in den gebogenen Theil des Rohrs brachte, so liefs sich das gemeinschaftliche Aufsteigen beider Basen gegen den negativen Pol sehr deutlich an der Farbe der Flüssigkeit beobachten. Dabei blieb der farblose und der blaugefärbte Theil der flüssigen Säule fortwährend scharf von einander abgegrenzt, so lange bis die Electrode erreicht war.

Kupferoxyd und Ammoniak konnten denkbarer Weise gleichen Grenzwerth der electrischen Zersetzung haben. Es wurde daher noch ein anderes Salzgemische einer ähnlichen Prüfung unterworfen. Neutrales schwefelsaures Zink, vermischt mit neutralen Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und schwefelsaurem Natron, waren in dem unteren gebogenen Theile des doppeltschenkeligen Rohrs (Fig. 3) enthalten; die Wassersäule *c a* enthielt einige Tropfen Schwefelsäure, die flüssige Säule *d b* ebenfalls reines Wasser mit einem geringen Zusatze reiner Essigsäure. Der Strom blieb unter fortwährender schwacher Gasentwicklung an beiden Polen zwei Tage hindurch unausgesetzt im Gange. Doch schon nach 12 Stunden hatte sich die Grenze der Salzlösung bei *c* merklich gesenkt; bei *d* war Essigsäure eingedrungen, aus der dadurch veränderten Farbe der Salzlösung sehr deutlich zu erkennen; am negativen Platindraht begann sich ein dunkeler lockerer Niederschlag zu bilden. Beim Schlusse des Versuchs war die Säure aus der Umgebung des negativen Pols verschwunden und es hatte sich in reichlicher Menge eine weifsliche Trübung gebildet, die durch erneuerten Zusatz von Essigsäure sich wieder auflöste.

Die Flüssigkeit, bis zu ein Zoll Tiefe unter der Polfläche vorsichtig abgehoben, wurde durch salzsauren Baryt nicht getrübt und enthielt also keine Spur von Schwefelsäure. Bei der weiteren sorgfältigen qualitativen Analyse fand Herr

Moldenhauer, Assistent im hiesigen chemischen Laboratorium, darin : Kupfer, Zink und Natron, und zwar von diesen drei Basen in verhältnifsmäfsig beträchtlicher Menge. Der Absatz an dem Platindraht war Kupfer und Zink. Durch die geringe Menge dieses Absatzes konnte die Lösung in keinem in Betracht kommenden Verhältnisse ärmer an beiden Metallen geworden sein.

Durch die mitgetheilten Versuche, welche zum Theil nur Wiederholungen längst bekannter Erfahrungen sind, glaube ich überzeugend bewiesen oder vielmehr die bisher auch von andern Physikern getheilte Ansicht gerechtfertigt zu haben, dafs die Electricität während ihres Durchganges durch aufgelöste Electrolyte kein Mittel der Fortpflanzung, das ihr zu Gebote steht, verschmäht, und alle electrisch zersetzbaren Verbindungen, welche sich in der Lösung vorfinden, auch wirklich zersetzt, die einen in gröfserer, die andern in geringerer Menge, je nach ihrer Fähigkeit, durch ihre Zersetzung die Bewegung der Electricität zu beschleunigen. Die von Magnus beobachteten Grenzen der Stromstärke, bis zu deren Eintritt in einer Mischung mehrerer Electrolyte nur einer derselben leiten und zersetzt werden soll, beziehen sich daher ausschliefslich nur auf das, was an der Fläche der Electrode, d. h. gerade da vorgeht, wo die den reinen Effect der Electrolyse verändernden chemischen Einwirkungen gewöhnlicher Art sich geltend machen. Jene Grenzen oder Grenzwerthe, da sie mit dem electrischen Strome nur in einer zufälligen Beziehung stehen, erlauben keinen sicheren Schlufs auf die electrischen Vorgänge im Innern der Lösungen und auf die directe Wirksamkeit der bewegten Electricität.

Da man die electrische Zersetzung der im Wasser aufgelösten Electrolyte, sobald dieselbe unabhängig von irgend fremdartigen und störenden Einflüssen beobachtet werden

kann, in allen Fällen von einer Wanderung der Bestandtheile begleitet findet, so sollte man erwarten, dafs diese Erscheinung bei den durch Auflösung flüssig gemachten Verbindungen und im Allgemeinen bei den gemischten Electrolyten von denselben Gesetzen abhängig ist, die bei der Electrolyse des Wassers, des geschmolzenen salpetersauren Silbers, den geschmolzenen Chlorüren u. s. w. in Wirksamkeit treten. Man sollte mit einem Worte erwarten, dafs die Wanderung auch in den Lösungen nicht blofs theilweise, sondern in gleichem Umfange und mit gleicher Vollständigkeit, wie in den durch Wärme flüssig gewordenen Electrolyten, vor sich gehe, und dafs ein Lösungsmittel, in so weit es nicht selbst als Electrolyt thätig werden kann, gleichsam nur die Bahn bilde, auf welcher die zur Wanderung angetriebenen Moleküle sich auch wirklich zu bewegen vermögen.

Allein es zeigen sich bei der Zersetzung wässeriger Lösungen häufig sehr bedeutende Abweichungen, in dem Grade, dafs die Abhängigkeit der Leitung des electrischen Fluidums von der Fortführung der Moleküle von vielen Seiten bestritten worden ist, und dafs selbst die neuesten, von Wiedemann *) über diesen Gegenstand mitgetheilten Beobachtungen, durch welche die schon von Daniell behauptete Proportionalität bezüglich des Quantitativen beider Erscheinungen in grofsem Umfange bestätigt worden ist, zur Entscheidung nicht allgemein als genügend betrachtet worden zu sein scheinen.

Allerdings scheint ein mit der Bewegung der Electricität gleichmäfsiges Fortrücken der electropositiven Moleküle nach dem negativen Pole, der electronegativen Moleküle nach dem positiven Pole nicht immer einzutreten. Bald zeigt sich bei

*) Pogg. Ann. XCIX, 177.

dem einen, bald bei dem andern Bestandtheil eine Verzögerung, und zwar ohne irgend bemerkbaren Einfluſs auf den Fortgang des Stroms. Daniell hat zuerst auf diesen Umstand aufmerksam gemacht. Seine Versuche leiteten ihn zu dem Schlusse : daſs bei der Electrolyse wässeriger Lösungen die Menge der an den Polen abgeschiedenen, nicht flüchtigen Bestandtheile in der Mehrzahl der Fälle hinter dem Aequivalente der, aus dem Volum des gelieferten Wasserstoffs oder Sauerstoffs, beurtheilten Stromstärke beträchtlich zurückbleibt. Daniell hatte zu seinen Electrolysen ein Zersetzungsgefäſs gewählt, das durch ein oder auch zwei poröse Wände in zwei oder drei leitend verbundene Zellen geschieden war. Bei dieser Anordnung konnte die Endosmose eine störende Einwirkung geäufsert haben.

Wiedemann vermied die poröse Scheidewand. Sein Zersetzungsapparat bestand aus zwei gleichen Bechergläsern, von welchen das eine die positive, das andere die negative Zelle bildete. Beide standen durch ein Heberrohr in Verbindung. Dieses Rohr hatte in der Mitte eine durch einen Hahn verschliefsbare Oeffnung. Sie diente einestheils, um vor dem Anfang eines Versuchs den Heber durch Ansaugen füllen zu können, anderntheils, um nach dem Schlusse den Inhalt des Hebers zur Hälfte in das eine Gefäſs, zur Hälfte in das andere zurückfallen zu lassen. Die in beiden Gläsern befindlichen Flüssigkeiten konnten dann jede besonders analysirt werden.

Die Resultate seiner Versuche, obwohl unter einander sehr gut übereinstimmend, dienten doch, soweit es unsere Frage betrifft, nur zur Bestätigung der früheren Erfahrungen. Der Schluſs, daſs demnach das Fortrücken electropositiver Elemente nach der einen Seite und electronegativer nach der andern, mit dem Aequivalente der bewegten Electricität nicht immer gleichen Schritt halte, ist dessenungeachtet nicht richtig, wenigstens nicht der wahre Ausdruck des Vorgangs.

Diefs läfst sich durch nähere Beleuchtung der Versuche in manchen Fällen mit Sicherheit, in andern mit grofser Wahrscheinlichkeit darthun.

Bei der Electrolyse der verdünnten Schwefelsäure z. B. betrug die Menge der aus der negativen in die positive Zelle übergegangenen Säure nur ungefähr 18 Procent vom Aequivalente des entwickelten Sauerstoffs. Allein folgt hieraus, dafs nur diese Menge SO_3 sich am $+$Pole abgesetzt habe, da doch ohne allen Zweifel fast alle Electricität durch Vermittelung der Schwefelsäure übergeführt worden war? Die Antwort wird sich am deutlichsten ergeben, wenn man die Zersetzung in einem doppeltschenkeligen Rohr (Fig. 4) vor sich gehend betrachtet. Am $-$Pole wird jedes Aequivalent Electricität ein Aequivalent H in Freiheit setzen, ein Aequivalent SO_4 abstofsen, so lange noch Schwefelsäure um die Polfläche verbreitet ist. Am $+$Pole wird unter demselben Einflusse O in proportionaler Menge entbunden werden. Das an demselben Pole gleichzeitig abgeschiedene SO_3 kann sich nicht (oder doch nur langsam, in Folge eintretender Dichtigkeitsveränderungen, also in Folge eines secundären Einflusses) entfernen; wohl aber wird es alsbald durch Wasseraufnahme in den Ursprungszustand zurücktreten. Das Endresultat der Bewegung von 1 Aequivalent Electricität beschränkt sich defshalb auf das Fortrücken von 1 Aequivalent SO_4 von der negativen Polfläche und auf die Entfernung von 1 Aeq. Wasser von der positiven Polfläche. Die an dem $+$Pole zuerst abgeschiedene, mit Wasser von Neuem verbundene, aber aus dem Kreise der Zersetzung nicht entfernte Säure, kann bei der Fortdauer des Stroms immer von Neuem wieder zur Zersetzung kommen, und hindert dadurch die folgenden Säureschichten in ihrer Annäherung zur Polfläche. Wenn nun auch für jede Electricitätsmenge, die am positiven Pole eindringt, eine proportionale Menge SO_4 an diesem Pole isolirt

wird, so kann doch der Einfluss dieses Scheidungsprocesses auf die Vertheilung der Schwefelsäure in der flüssigen Säule *b c* (Fig. 4) in nichts anderem bestehen, als in einer allmähligen Zunahme der Concentration von *b* gegen *c* hin. Auch ist einzusehen, wie weit immerhin die Verdünnung in unmittelbarer Nähe der Polfläche *b* vorgeschritten sein mag, dass schon in sehr geringem Abstande unter derselben die anfängliche Dichtigkeit nicht vermindert sein kann, sondern wahrscheinlich zugenommen hat. Die Theilung eines Zersetzungsbehälters in zwei Zellen von bestimmter, z. B. gleicher Grösse, erlaubt also keineswegs die Einflüsse der von beiden Polen ausgehenden Wirkungen scharf zu trennen, und die aus der negativen in die positive Zelle übergegangene Säuremenge ist nicht das Mass derjenigen Menge Schwefelsäure, welche vom negativen Pole wirklich abgestossen und am positiven ausgeschieden wurde.

Würde man einen Zersetzungsversuch in dem gebogenen Rohr (Fig. 4) fortsetzen bis zum völligen Verschwinden der Säure aus dem obern Theile des Schenkels *b*, über der Polfläche und höchstens 1 Linie darunter, so möchte die so fortgegangene Säuremenge dem Aequivalente des gleichzeitig entwickelten Wasserstoffs ziemlich nahe kommen.

Aus demselben Grunde, der bei der Schwefelsäure geltend gemacht wurde, werden andere Säuren und ebenso auch die im Wasser löslichen Alkalien in ihrer Bewegung von einem Pole zum andern verzögert.

Als Daniell in seinem durch poröse Wände in drei Zellen getheilten Apparate schwefelsaures Natron electrolysirte, erhielt er in der einen Zellenabtheilung Wasserstoff und Aetznatron, in der andern Sauerstoff und Schwefelsäure, in solchen Verhältnissen, als ob chemisch proportionale Mengen von Wasser und Glaubersalz wären zersetzt worden.

Magnus, der diesen Versuch unter ähnlichen Verhält-

nissen mehrmals wiederholte, fand, dafs die Menge der ausgeschiedenen Säure nie über 60 bis 80 Procent vom Aequivalente des gleichzeitig entwickelten Sauerstoffs betrug.

Eigene schon ältere Versuche belehrten mich, dafs wenn Säure und Alkali schon während des Zersetzungsprocesses von Zeit zu Zeit neutralisirt werden, erstere durch eine titrirte Lösung von kohlensaurem Natron, letzteres durch eine titrirte Lösung von verdünnter Schwefelsäure, dafs dann die Menge des zersetzten Salzes das Aequivalent des im Voltameter gleichzeitig aufgefangenen Wasserstoffs ungefähr erreicht.

Sollten nicht die an den Polen ausgeschiedenen Bestandtheile des Salzes unter begünstigenden Umständen theilweise durch die poröse Scheidewand wieder zu einander übertreten können, und dadurch die Salzzersetzung zuweilen geringer erscheinen lassen, als sie wirklich war?

Wenn man ein umgekehrtes Heberrohr mit schwefelsaurem Natron füllt, den einen Schenkel mit Lackmustinctur blau, den andern roth färbt, dann das positive Platinende der electrischen Kette in die blaue Flüssigkeit, das negative in die rothe eintaucht, so zeigt sich bei beginnender Zersetzung die Umkehrung der Farbe nur unmittelbar an den eingesenkten Drahtenden; sie pflanzt sich aber von hier aus, wenn der Strom fortdauert, mehr und mehr nach unten fort, bis endlich im untersten Bogen Säure und Basis zu einander übertretend die blaue Farbe unverändert lassen. Diese Ausbreitung der Säure und des Alkali's nach unten könnte von einem gestörten Gleichgewichte der flüssigen Theile herrühren. Der so eben beschriebene bekannte Versuch wurde daher in folgender Weise abgeändert.

Zwei mit Glaubersalzlösung gefüllte Bechergläser (Fig. 5) wurden durch ein Heberrohr verbunden, das von derselben Lösung, nur etwas weniger concentrirt, enthielt. Letzterer

hatte man etwas Lackmustinctur zugesetzt, die in dem Schenkel *b c* schwach geröthet worden war. In den Gläsern standen aufserdem die an beiden Seiten offenen Glasröhren *p* und m, von welchen *p* den positiven Pol der Kette, *m* den negativen aufnahm. Bei dieser Anordnung mufsten die durch den Zersetzungsprocefs frei gewordenen Bestandtheile des Salzes, wenn sie vermöge gröfserer Dichtigkeit sich senkten, am Boden der Gläser angesammelt werden, und konnten also die Flüssigkeit im Heberrohr nicht erreichen. Einer Vermischung durch die aufsteigenden Gasblasen war vorgebeugt. Dessenungeachtet erreichte die Säure den Schenkel *a* des Hebers und röthete die blaue Farbe nach und nach bis oben hin. Umgekehrt ging die rothe Farbe des Schenkels *b* nach und nach in Blau über.

Diese Ausbreitung der Säure vom positiven gegen den negativen Pol, des Aetznatrons vom negativen gegen den positiven Pol, konnte also nicht die Folge eines hydrostatischen Einflusses sein; sie mufste mit der Ursache der Säure- und Alkalibildung selbst in Zusammenhang stehen. In der That ist sie eine Folge des Auftretens von freier Säure und freiem Alkali an den Polen.

Sowie an dem + Pole Schwefelsäure ausgeschieden wird, nimmt diese selbst wieder an der Leitung des Stromes Theil und wird zersetzt. Der von ihr abgelöste Wasserstoff kann seine Wanderung durch die Flüssigkeit nach dem andern Pole überall nur durch Bildung von freier Schwefelsäure vermitteln. Je mehr die freie Schwefelsäure am Pole überhand nimmt, eine um so gröfsere Anzahl Wasserstoffatome werden zur Wanderung genöthigt, und um so mehr Veranlassung ist gegeben zur Erzeugung freier Säure an mehr und mehr von dem positiven Pole entfernten Stellen. Diese Wirkung wird dadurch bedeutend beschleunigt, weil die einmal vorhandene freie Säure, als der ohne Vergleich beste Leiter

in dem flüssigen Gemische, von der Electricität als Fortpflanzungsmittel vorzugsweise gewählt wird.

Es ist gewifs bemerkenswerth, dafs durch ein wiederholtes Eintreten derselben Schwefelsäurepartikeln in den Kreis der Zersetzung das quantitative Verhältnifs der frei werdenden Schwefelsäure nicht im Geringsten beeinträchtigt werden kann, indem bei der jedesmaligen Zersetzung eines Aequivalentes $H + SO_4$, durch die Abtrennung seines H, an irgend einer Stelle in der Flüssigkeit auf Kosten des Glaubersalzes ein neues Aequivalent $H + SO_4$ gebildet werden mufs. So kommt es, dafs für jedes Atom Wasserstoff und Natron, das am negativen Pole sich ausscheidet, auch ein neues Atom freier Säure in die Flüssigkeit eintreten mufs, mag nun Glaubersalz oder Schwefelsäure am positiven Pole zersetzt werden.

Aehnlich wie die Säure am positiven Pole, gelangt das frei gewordene Alkali am negativen Pole wieder in den Kreis der Zersetzung. Seine rasche Ausbreitung in der Richtung gegen den positiven Pol hin erklärt sich daher auf dieselbe Weise, nur dafs hier der zur Wanderung genöthigte Sauerstoff die Ausbreitung vermittelt.

Wenn man in einem doppeltschenkeligen Rohr eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Natron in der Art electrolysirt, dafs man als $+$Pol einen Zinkstreifen und als $-$Pol einen Platindraht anwendet, so wird Schwefelsäure ausschliefslich nur an der Polfläche ausgeschieden und veranlafst hier die Bildung von Zinkvitriol. Der Gewichtsverlust des Zinks entspricht dem Aequivalente des in einem derselben Kette eingeschalteten Voltameters entwickelten Wasserstoffs. Wird nach Beendigung des Versuchs die in beiden Schenkeln des gebogenen Rohrs enthaltene Flüssigkeit gemischt, so scheidet sich alles Zink als Zinkoxydhydrat ab und die Flüssigkeit wird neutral. Hier mufste also die

Menge des durch den Strom zersetzten Glaubersalzes dem gleichzeitig entwickelten Wasserstoff oder Sauerstoff entsprechen.

Die Ausbreitung der Säure gegen den negativen Pol bei der Electrolyse der Salzlösungen zwischen Platinelectroden ist auch von andern Physikern beobachtet worden. Magnus betrachtet diese Erscheinung als ein Zurückbleiben der Säure während der Wanderung der electronegativen Bestandtheile eines Electrolyts vom negativen gegen den positiven Pol, und schliefst daraus auf die Unhaltbarkeit der zuerst von Daniell ausgesprochenen und auch in dieser Abhandlung vertheidigten Ansicht, dafs schwefelsaure Salze durch den electrischen Strom in Metall und den zusammengesetzten electronegativen Bestandtheil SO_4 zerlegt werden.

Nun ergiebt sich aber, dafs diese Ansicht mit der beschriebenen Erscheinung nicht nur nicht im Widerspruche steht, sondern sogar den Schlüssel zur Erklärung derselben bietet.

Es schien mir um so erheblicher, diesen von einer auch in chemischen Fragen so allgemein anerkannten Autorität gegen die Daniell'sche Hypothese erhobenen Einwurf auf seinen richtigen Werth zurückzuführen, als Magnus selbst den bemerkenswerthen Ausspruch thut: Sollte kein anderes Mittel vorhanden sein, die Zersetzung der Salze mit dem Faraday'schen Gesetz in Uebereinstimmung zu bringen, als dieselben nach der Daniell'schen Hypothese zusammengesetzt zu betrachten, so wäre diefs für die Chemie von grofser Bedeutung, weil man dann genöthigt sein würde, die herrschenden Ansichten zu verlassen und alle Salze in ähnlicher Weise zusammengesetzt zu betrachten.

Es ist in dem Vorhergehenden festgestellt worden, dafs die nur theilweise Ueberführung der Säuren vom negativen

zum positiven Pole, während der Electrolyse von Säuren oder Salzlösungen, nicht auf einer Unfähigkeit oder geringeren Fähigkeit, zu wandern, sondern auf dem Umstande beruht, dafs die an dem positiven Pole ausgeschiedenen Antheile der Säure in den Kreis der Zersetzung immer wieder zurücktreten können. Dieselbe Eigenschaft führt zu demselben Ergebnisse bei den im Wasser auflöslichen Salzbasen.

Die schweren Metalle, wie Zink, Eisen, Kupfer, werden aus ihren neutralen Lösungen durch die Electrolyse vollständig entfernt. Gleichwohl scheinen auch diese mit der durch die Flüssigkeit fortschreitenden Electricität nicht gleichen Schritt halten zu können. Ich werde in dem Folgenden zu beweisen versuchen, dafs in allen solchen Fällen die Leitung der Electricität nur theilweise durch die Metalle, theilweise aber auch durch Wasserstoff geschieht.

Bei der Electrolyse eines sauren Salzes, z. B. des sauren schwefelsauren Kupfers, leuchtet diefs sogleich ein. Da Schwefelsäure einer der besten Leiter unter den Flüssigkeiten ist, da das Leitungsvermögen der Kupferlösung durch Zusatz von Schwefelsäure alsbald auffallend verbessert wird, so müfste es in hohem Grade überraschen, wenn nicht der durch saures schwefelsaures Kupfer geleitete Strom vorzugsweise Schwefelsäure zersetzen sollte. Dafs dessenungeachtet aus concentrirten Lösungen und bei nicht allzugrofser Stromstärke oder richtiger Stromdichte nur Kupfer ausgefällt wird, findet in der desoxydirenden Eigenschaft des Wasserstoffs im Erzeugungszustande seine Erklärung.

Läfst man die Stromdichte allmälig zunehmen, sei es durch Verkleinerung der Oberfläche des Pols, sei es durch Verstärkung des Stroms, so wird der anfangs feste, rein rothe Kupferabsatz allmälig lockerer, schwammig und dunkler

gefärbt; zwischen dieser porösen Kupfermasse bemerkt man einzelne Gasblasen, und endlich, zugleich mit dem fortdauernden Kupferabsatze, eine mehr oder weniger lebhafte Gasentwicklung. Bei dem rascher vor sich gehenden Zersetzungsprocesse fehlte also dem Wasserstoff die zu einer vollständigeren Reduction des Kupfers nöthige Zeit.

Neutraler Kupfervitriol zwischen Platinelectroden bleibt nur kurze Zeit neutral. Selbst wenn die Zersetzung in getrennten Zellen oder in einem umgekehrten Heberrohr vor sich geht, dringt die Säure, wie dieſs Magnus und auch Wiedemann thatsächlich festgestellt haben, nach und nach gegen den negativen Pol vor. Dieses Auftreten von freier Säure in immer weiterem Abstande vom positiven Pole beruht auf demselben Grunde, der weiter oben für die gleiche Erscheinung bei dem Glaubersalze geltend gemacht wurde, und ist also ein directer Beweis für die Theilnahme der Säure an der Leitung der Electricität durch die flüssige Masse. Die Menge der vom positiven gegen den negativen Pol fortrückenden Kupferatome muſs folglich während des Fortganges der Electrolyse mehr und mehr abnehmen. Wenn man als positive Electrode ein Kupferblech verwendet, wird die Ausscheidung von freier Säure verhindert. Die Menge des fortgeführten Kupfers vermehrt sich dann, wie Wiedemann gefunden hat, auf's Doppelte, von 18 bis zu 36 pC. vom Aequivalente der bewegten Electricität.

So deutlich aus diesen Zahlen der Einfluſs der freien Säure hervorgeht, so sieht man doch zugleich, daſs selbst unter den günstigsten Umständen die Bewegung der Kupferatome weit hinter derjenigen zurückbleibt, welche einer ausschlieſslichen Betheiligung des Kupfers an der Leitung der positiven Electricität entsprechen würde. Uebrigens folgt dieſs schon aus dem Umstande, daſs die Kupferlösung in

der Umgebung der positiven Kupferelectrode sich concentrirt, dagegen in der Nähe der negativen Electrode ärmer an Kupfer wird.

Die Erklärung dieses Verhaltens glaube ich in der Annahme zu finden, dafs in der Lösung des Kupfersalzes, die für eine neutrale Flüssigkeit im eigentlichen Sinne denn doch nicht gelten kann, Kupferoxyd und Schwefelsäure mehr oder weniger als selbstständige Verbindungen sich in die Fortleitung der Electricität theilen. Wasserstoff, welcher hiernach am negativen Pole entwickelt werden müfste und auch wirklich ausgeschieden wird, kann nicht zum Vorschein kommen, weil er, bei genügender Concentration der Lösung, im Augenblicke der Erzeugung sein Aequivalent Kupfer ausfällt. Hierdurch nun verschwindet Schwefelsäure aus der Nähe des negativen Pols, ohne dafs eine verhältnifsmäfsige Menge Kupfer den positiven Pol zu verlassen braucht.

In verdünnten Lösungen des neutralen schwefelsauren Kupfers läfst sich diese doppelte Zersetzungsweise aufs Unzweideutigste beobachten.

Als die neutrale Lösung in einem doppeltschenkeligen Rohr, unter Anwendung eines Kupferblechs als positiver Electrode, der Einwirkung einer Kette von 15 Paaren so lange unterworfen worden war, bis die Flüssigkeit in der Umgebung der negativen Platinelectrode fast farblos wurde, so trat ein Zeitpunkt ein, da der Kupferabsatz zwar fortdauerte, aber zugleich etwas Gas erschien. Die Gasentwickelung nahm dann rasch zu, und bald wurde neben einer geringen Menge metallischen Kupfers vorzugsweise Kupferoxydhydrat ausgeschieden, womit sich der Raum in der Umgebung der

Electrode ganz anfüllte. Durch frühere Versuche *) hatte ich bereits gefunden, dafs die Summe des abgesetzten Metalls und des Gases ein Aequivalent sind für die zersetzende Kraft des Stroms; das Kupferoxyd konnte also nur durch die Electrolysirung und Fortwanderung seines Auflösungsmittels, der Säure, entstanden sein.

Wenn man die Kette bis auf zwei Paare verminderte, so erschienen an dem zuvor gereinigten Platindrahte zwar immer noch einige Gasblasen, aber es wurde aus derselben verdünnten Lösung wie vorher nur Kupfer und kein Kupferoxydhydrat ausgefällt. Durch Verstärkung der Kette wurde alsbald auch von dem letzteren wieder erhalten.

Wenn man nur die Spitze eines feinen Platindrahts als negativen Pol in die Kupferlösung tauchte, so zeigte sich auch bei mäfsigerer Verdünnung als vorher Gas und Kupferoxydhydrat neben Kupfer. In dem Mafse, als die schwammige Masse des letzteren sich vergröfserte, verminderte sich aber sehr bald die Gas- und Oxydbildung.

Diese bei Anwendung verdünnter Lösungen gemachten Erfahrungen betrachte ich als sehr geeignet zur Unterstützung der vorher gestellten Annahme: dafs die immer nur unvollkommen neutralen Auflösungen der Salze schwerer Metalle bei jeder Concentration sich gegen den electrischen Strom wie Auflösungen von Oxyden in Säuren verhalten. Giebt man diese Folgerung zu, so erklärt sich das Zurückbleiben des Kupfers bei der electrolytischen Wanderung der Elemente des Kupfervitriols ohne Schwierigkeit. Man sieht, dafs es nur darauf beruht, dafs das Kupfer in der betreffenden Lö-

*) Diese Annalen XCIV, 29.

sung nicht der einzige und wahrscheinlich nicht einmal der hauptsächlichste Träger ist für die Fortführung des positiven Fluidums vom positiven zum negativen Pol.

In der vorliegenden Abhandlung, wenn wir die Resultate derselben kurz zusammenfassen, wird dargethan :

1) Die zuerst von Daniell gegebene Anschauungsweise, dafs die Salze durch den electrischen Strom in eine metallische Grundlage und in einen einfachen oder auch zusammengesetzten Salzbilder gespalten werden, entspricht der gröfseren Mehrzahl der Zersetzungserscheinungen unmittelbar und steht mit keiner einzigen bis jetzt untersuchten im Widerspruche. Sie ist aufserdem unentbehrlich, um die Electrolyse der Salze mit dem Faraday'schen Gesetze in Uebereinstimmung zu bringen.

2) Wenn eine Flüssigkeit, durch die der electrische Strom geht, mehrere Electrolyte enthält, so betheiligen sie sich alle, nach Mafsgabe ihres Leitungsvermögens, an der Fortpflanzung des electrischen Fluidums, und alle, so weit sie leiten, befinden sich im Zustande fortschreitender Zersetzung.

3) Die electrolytische Wanderung der Bestandtheile flüssiger Verbindungen ist unzertrennlich von der Leitung der Electricität durch diese Flüssigkeiten, und hält mit derselben gleichen Schritt.

4) Die Volta'sche Theorie mit der von Fechner gegebenen Ergänzung ist ausreichend zur Erklärung aller bis jetzt wohl untersuchten, electrisch-chemischen Zersetzungserscheinungen.

Einige Bemerkungen zu der von A. Kekulé veröffentlichten Abhandlung „Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale“;

von *H. Limpricht.*

Bd. CIV, S. 129 dieser Annalen veröffentlichte Kekulé einige Bruchstücke aus einer Betrachtungsweise der chemischen Verbindungen, die über manche Beziehungen derselben klarere Vorstellungen geben soll, als die seither gebräuchlichen es thun. Veranlafst wurde er zu diesen Mittheilungen durch Arbeiten über die Constitution der Sulfosäuren, die von Mendius, v. Uslar und mir in letzter Zeit ausgeführt sind. Eine ausführliche Kritik dieser Anschauungsweise, von der auch nur einige Bruchstücke mitgetheilt sind, will ich hier nicht geben; ich beziehe mich auf dieselbe nur so weit, als sie auf die von uns publicirten Abhandlungen Bezug hat.

Wenn Kekulé (S. 131) sagt: „Ich sehe nicht ein, worin die Vorzüge einer solchen Anschauungsweise (nämlich die Sulfosäuren, wie v. Uslar und ich es thun, als Substitutionsproducte zu betrachten) — die zudem im Wesentlichen nichts weiter ist als eine Wiederholung der Ansichten, die Gerhardt und Chancel 1852 zuerst mittheilten und die Gerhardt seitdem in seinem Traité ausführlicher entwickelte — bestehen“, so könnte diefs den, der nicht die Abhandlung von v. Uslar und mir zur Hand hat, glauben lassen, dafs wir die Ansichten Gerhardt's als von uns herrührend mittheilten. Wie weit wir davon entfernt waren, leuchtet ein, wenn man in unserer Abhandlung (diese An-

nalen Bd. CII, S. 247) nachsieht, wo geschrieben steht: „Nach den neuesten Untersuchungen von Gerhardt, Chancel und Chiozza über die Sulfophenylsäure, so wie von Hofmann und Buckton über mehrere Sulfo- und Disulfosäuren, und endlich nach den Abhandlungen Gerhardt's über diese Verbindungen, sollte man es für überflüssig halten, denselben Gegenstand noch einmal einer Besprechung zu unterwerfen; wenn man aber nichtsdestoweniger diese Säuren noch heute als gepaarte Verbindungen der Schwefelsäure, Unterschwefelsäure, schwefligen Säure u. s. w. aufgeführt findet, so wird das Unternehmen dadurch entschuldigt sein."

Der Zweck der von v. Uslar und mir ausgeführten Untersuchung der Sulfobenzoësäure war zunächst, nachzuweisen, dafs die Sulfosäuren in *eine* Gruppe mit den Substitutionsproducten gebracht werden müssen, über deren Constitution und Eigenschaften schon verhältnifsmäfsig viel bekannt ist. Wir suchten den Beweis auf die Weise zu liefern, dafs wir das in der zweibasischen Sulfobenzoësäure angenommene Radical $C_{14}H_4(S_2O_4)O_2$ in alle für die zweibasischen Säuren characteristischen Verbindungen einführten. Ferner war unsere Absicht, die Zersetzungsproducte der Sulfosäuren zu studiren; von diesem Theil der Arbeit haben wir bis jetzt nur etwas veröffentlicht, nämlich die Zersetzung des Sulfobenzoylchlorürs in höherer Temperatur, wobei das Chlorür der Chlorbenzoësäure auftritt. — Die gleichzeitig von Mendius in meinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung der Sulfosalicylsäure sollte einen neuen Beweis für die zweibasische Natur der Salicylsäure liefern. Da das bekannte Gesetz der Basicität s. g. gepaarter Verbindungen und Substitutionsproducte, $B = b + b' - (n - 1)$, sich bisher überall bewahrheitete, hätte die Sulfosalicylsäure dreibasisch sein müssen, wenn die Salicylsäure zweibasisch war. Das unerwartete Resultat, die Sulfosalicylsäure zweibasisch zu finden,

lehrte, dafs bei der Salicylsäure bis jetzt unerklärliche Verhältnisse vorkommen, deren Deutung neue experimentelle Untersuchungen dieser Säure nöthig machen.

Ich gehe nun zur Besprechung derjenigen von Kekulé mitgetheilten Bruchstücke seiner Anschauungsweise über, welche zeigen sollen: „dafs selbst diese complicirt zusammengesetzten (s. g. gepaarten) Verbindungen, für die man bisher Separathypothesen nöthig hielt, in derselben Weise aufgefafst werden können, wie die übrigen, und dafs eine und dieselbe Anschauungsweise auf *alle* chemischen Verbindungen anwendbar ist" (S. 129). — Kekulé hält es für unnöthig, auf eine Wiederholung und Kritik der natürlicherweise schwankenden Ansichten über die gepaarten Verbindungen einzugehen, er constatirt vielmehr einfach die Thatsache: „die s. g. gepaarten Verbindungen sind nicht anders zusammengesetzt, wie die übrigen chemischen Verbindungen; sie können in derselben Weise auf Typen bezogen werden, in welchen H vertreten ist durch Radicale; sie folgen in Bezug auf Bildung und Sättigungsvermögen denselben Gesetzen, die für alle chemische Verbindungen gültig sind" (S. 139).

Dieses sind genau dieselben Ansichten, die wir von den gepaarten Verbindungen hegen und in unserer Abhandlung ausgesprochen haben. Nach den bisher von den gepaarten Verbindungen gegebenen Definitionen leuchtet ein (S. 244): „dafs nicht eine besondere Gruppe von Körpern dazu gerechnet werden mufs, sondern fast alle organische Verbindungen u. s. w."; ferner (S. 245): „fassen wir die Gruppirung der Elemente in den organischen Verbindungen ins Auge — die aber immer hypothetisch für uns bleibt, da wir nur mittelbar aus der Bildung und Zersetzung der Körper darauf schliefsen können —, so könnte man die Salze und Aether von den übrigen trennen" (aus Gründen, die S. 245

angegeben sind); „legt man (S. 246) den hervorgehobenen Unterschieden nicht so grofse Wichtigkeit bei, um hinreichend Grund zu dieser Trennung zu geben, so ist es schwer, überhaupt Gründe für dieselbe zu finden."

Wenn also auch in den Ansichten über gepaarte Verbindungen zwischen uns grofse Uebereinstimmung herrscht, so ist doch die Methode der Beweisführung eine andere: Kekulé begnügt sich damit, den Beweis nur in theoretischen Betrachtungen zu finden, wir haben ihn aufserdem auf dem Wege des Experiments gesucht.

Kekulé betrachtet die Radicale (S. 143) als die bei einer bestimmten Zersetzung gerade unangegriffen bleibenden Reste. „In ein und derselben Substanz kann also, je nachdem ein gröfserer oder geringerer Theil der Atomgruppe angegriffen wird, ein kleineres oder gröfseres Radical angenommen werden." Nach ihm erhält die Sulfobenzolsäure die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\H\end{matrix}\right\}O$, da die Gruppe $C_6H_5SO_2$ unzersetzt bleibt, wenn z. B. Phosphorpentachlorid auf die Säure einwirkt. „Die Entstehung der Säure aus Benzol und Schwefelsäure dagegen zeigt uns, dafs die vorher als Radical erscheinende Atomgruppe zwei verschiedene Radicale enthält, so dafs die Formel der Sulfobenzolsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\SO_2\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Die Annahme neuer (complicirt zusammengesetzter) Radicale in Verbindungen der Art ist also eben so berechtigt und zugleich eben so einseitig, wie die Theorie der Wasserstoffsäuren; sie berücksichtigt Eine Art von Zersetzungen und trägt dabei anderen, offenbar eben so berechtigten Metamorphosen keine Rechnung" (S. 144).

Die ziemlich allgemein angenommene Definition der Radicale spricht Kopp*) folgendermafsen aus: „Ein zusammengesetztes Radical ist ein Complex von Atomen, welcher fähig ist in Verbindungen einzugehen, welcher bei nicht zu tief eingreifenden Zersetzungen dieser Verbindungen, einem Elemente analog, in neue Verbindungen übergeht, und welcher allen seinen Verbindungen einen bestimmten Character mittheilt, wie z. B. dafs aus allen eine bestimmte Substanz sich darstellen lasse."

Wir nehmen in der Sulfobenzolsäure das Radical $C_6H_5SO_2$, in der Sulfobenzoësäure $C_7H_4SO_2$, in der Essigsäure C_2H_3O an, weil wir diesen Atomcomplex in den Salzen, Aethern, Chlorüren, Amiden u. s. w. wieder finden; bei tiefer eingreifenden Zersetzungen, oder wenn wir gewisse Bildungen von Verbindungen berücksichtigen, zeigt sich uns, dafs diese Radicale wieder aus anderen Radicalen zusammengesetzt sind; so können wir in der Sulfobenzolsäure C_6H_5 und SO_2, in der Sulfobenzoësäure C_7H_4O und SO_2, in der Essigsäure CH_3 und CO wahrnehmen. Wenn es die gerade zu erklärende Metamorphose erfordert, oder auch wohl sonst, wenn es ohne zu grofse Ausdehnung der Formel, welche der Uebersichtlichkeit nachtheilig ist, geschehen kann, drücken wir auch in der Schreibweise der Formel diese Gruppirung im Radical aus, z. B. $C_6H_5(SO_2)$, $C_7H_4(SO_2)O$, $C(CH_3)O$. — Es ist also nur eine Zweckmäfsigkeitsfrage, ob man die im Radical angenommenen näheren Bestandtheile in der Formel markiren will, oder nicht, und eben so ist es ziemlich gleichgültig, durch welche Schreibweise man diesen Zweck erreicht; die wird die beste sein, welche am wenigsten leicht mifsverstanden wird und am wenigsten

*) Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie von Kopp, Buff und Zamminer, S. 832.

Raum einnimmt. In der Schreibweise der Formeln liegt aber der wesentliche Unterschied zwischen den Ansichten Kekulé's und unseren, denn was jener $\overset{C_6H_5}{\underset{H}{S\Theta_2}}\Big\}\Theta$ schreibt, bezeichnen wir $\overset{C_6H_5(S\Theta_2)}{H}\Big\}\Theta$.

Bezeichnet Kekulé unsere Annahme complicirt zusammengesetzter Radicale einseitig, weil sie nur *eine* Art von Zersetzung berücksichtigt und dabei anderen offenbar eben so berechtigten Metamorphosen keine Rechnung trägt, so sind wir ganz seiner Ansicht; sie *sollen* aber auch nur die Atomgruppe andeuten, welche *bei den von uns dargestellten Verbindungen* sich als untheilbares Ganzes verhielt; aus demselben Grunde aber nimmt Kekulé in der Sulfobenzolsäure das Radical $C_6H_5S\Theta_2$ an.

Nach der von v. Uslar und mir vertheidigten Ansicht soll, wie Kekulé S. 132 sagt, unerklärt bleiben, dafs durch Substitution von S_2O_4 an die Stelle von H aus der einbasischen Essigsäure die zweibasische Sulfoessigsäure, aus der einbasischen Benzoësäure die zweibasische Sulfobenzoësäure entsteht.

Nach unserer Ansicht sind die Sulfosäuren Substitutionsproducte; in unserer Abhandlung sprechen wir S. 246 und 247 aus, dafs das Basicitätsgesetz auch auf Substitutionsproducte Anwendung finde und aus diesem Gesetz folgt die zweibasische Natur der Sulfoessigsäure und Sulfobenzoësäure. Wie also nach unserer Ansicht die zweibasische Natur der erwähnten Sulfosäuren unerklärt bleiben soll, ist nicht recht einzusehen, mit unserer Ansicht ist vielmehr eine andere Basicität der Säuren ganz unverträglich. — Wir haben in unserer Abhandlung über die Sulfobenzoësäure uns absichtlich über den *inneren Vorgang*, der bei Bildung dieser secundären Radicale anzunehmen ist, nicht weiter ausgesprochen,

weil hierauf Mendius in der Publication seiner gleichzeitig ausgeführten Arbeit über die Sulfosalicylsäure näher einging. Ehe ich aber die von ihm gegebene Erklärung hier als die auch von mir adoptirte anführe, mufs die von Kekulé S. 131 gemachte Bemerkung, welche mir dazu das Recht abzusprechen scheint: „dafs Mendius gerade die Säuren, welche man nach Limpricht und v. Uslar nicht als *gepaarte* betrachten darf, als *gepaart* bezeichnet", der Wahrheit gemäfs dahin abgeändert werden, dafs wir — v. Uslar und Limpricht — uns aussprachen, man könne den Ausdruck „gepaarte Verbindungen" ganz fallen lassen, *wenn nicht die Gruppirung der Elemente in den organischen Verbindungen mafsgebend sein solle;* ertheile man dieser Gruppirung ein Stimmrecht, so könnten die Verbindungen, bei deren Bildung das Radical selbst verändert wird, als *gepaarte* von denen unterschieden werden, bei deren Bildung das Radical unberührt bleibe (S. 245). Mendius (S. 68) legt nun dieser Gruppirung der Elemente Gewicht bei und nennt gepaarte Verbindungen die, in welchen das Radical aus einfacheren Radicalen gebildet ist.

Von den Sulfosäuren speciell bemerkt Mendius (S. 73): „Der *innere Vorgang* bei Bildung des gepaarten Radicals ist auch hier als eine *Substitution* aufzufassen. Diese ist indessen dadurch ganz eigenthümlich, dafs an die Stelle von 1 Aeq. H im Radical der organischen Verbindung das Radical einer zweibasischen Säure tritt, welches 2 At. H äquivalent ist." Ferner bemerkt er über die Basicität (S. 73 und 74): „Bei den gepaarten Säuren stimmt die experimentell gefundene Basicität mit der berechneten in allen näher untersuchten Fällen überein. Ich glaube aber auch, es läfst sich nach den Ausführungen über den Entstehungsvorgang derselben die Nothwendigkeit dieser Gesetzmäfsigkeit unmittelbar schliefsen. Bei den Nitro- u. s. w. Säuren und

organischen Doppelsäuren, wo eine gewöhnliche Substitution anzunehmen ist, kann die Basicität des die Substitution erleidenden Säureradicals, oder, was dasselbe bedeutet, dessen Aequivalent im Verhältnifs zu H nicht geändert werden, da ja gleichwerthige Bestandtheile sich gewissermafsen einlösen. Bei den übrigen, für die sich die Sulfosäuren als Repräsentanten aufstellen lassen, mufs aber, wenn für 1 At. Wasserstoff des organischen Radicals ein Säureradical, äquivalent 2 At. Wasserstoff, eintritt, nothwendig dessen Aequivalent in acidem Wasserstoff, d. h. die Basicität um 1 erhöht werden." Will man nun dieser Anschauungsweise, die erklärt, warum aus der einbasischen Essigsäure und Benzoësäure durch Eintritt von S_2O_4 für H zweibasische Säuren entstehen, und den Formeln, welche demgemäfs diese zweibasischen Säuren als Substitutionsproducte hinstellen, $\left.\begin{matrix}C_2H_2(SO_2)O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ und $\left.\begin{matrix}C_7H_4(SO_2)O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, den Vorzug geben, oder der Anschauungsweise Kekulé's, das ist Geschmacksache. Unsere Formeln beziehen sich auf die schon eingeführten Typen $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, sie sondern das Radical, welches bei nicht zu tief eingreifenden Zersetzungen den Angriffspunkt bildet, und deuten zugleich dessen Entstehung durch Substitution an. Kekulé benutzt zur Ableitung dieser Verbindungen complicirte Typen, z. B.:

Typus		
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_7H_4O\\SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O$
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}O$	Sulfoessigsäure	Sulfobenzoësäure.

Er behauptet ganz richtig (S. 132), die Ansichten von Mendius geben keine Vorstellung davon, warum die Sulfo-

salicylsäure *zweibasisch* und nicht *dreibasisch* ist. — Es ist das Verdienst Mendius', durch Versuche bewiesen zu haben, dafs die Sulfosalicylsäure zweibasisch ist; nach allen bisherigen Erfahrungen hätte sie dreibasisch sein müssen. Mendius ist weit entfernt, wegen dieser einzigen von ihm entdeckten Ausnahme von dem Gesetz der Basicität letzteres anzutasten, vielmehr sucht er den Grund in noch unerforschten Verhältnissen der Salicylsäure. — Wie erklärt nun Kekulé die zweibasische Natur der Sulfosalicylsäure? Er stellt für sie einen neuen complicirten Typus auf:

Typus	
$H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix} C_7H_4\Theta \\ S\Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta \\ \Theta \\ \Theta\end{matrix}$
$H_2\Theta$	
$H_2\Theta$	

Sulfosalicylsäure

der allerdings ausdrückt, was durch Versuche bewiesen ist, nämlich die Sulfosalicylsäure zweibasisch erscheinen läfst. Nachdem dieses Factum festgestellt war, war natürlich Nichts leichter, als eine solche Formel zu finden, und es hat Mendius gewifs die geringste Mühe bei seiner ganzen Arbeit gemacht, das Resultat derselben durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(S\Theta_2)\Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2$$

wiederzugeben.

Die noch nicht gelöste Schwierigkeit liegt jedoch darin, den Grund zu finden, warum durch Einwirkung der zweibasischen Schwefelsäure auf die zweibasische Salicylsäure eine zweibasische Sulfosäure entsteht, während nach dem Stand unserer Kenntnisse eine dreibasische Sulfosäure, wie z. B. bei Einwirkung der Schwefelsäure auf die zweibasische Bernsteinsäure, sich hätte bilden müssen.

Kekulé schliefst seine Abhandlung mit der Bemerkung, dafs es nöthig ist, nicht da Gegensätze zu sehen, wo Analogieen stattfinden, und hält es defshalb für unzulässig, für

einzelne Körpergruppen ausschliefslich die eine, für andere ausschliefslich die andere Darstellungsweise zu gebrauchen und so offenbare Analogieen in verschiedener Weise auszudrücken.

Die Analogie findet nicht in dem Verhalten der Schwefelsäure zur Salicylsäure und zu den übrigen organischen Säuren statt; auch Kekulé hat mit der Aufstellung einer Formel, welche die Sulfosalicylsäure zweibasisch erscheinen läfst, keineswegs hier eine Analogie nachgewiesen. v. Uslar und ich haben aber gerade das Ziel vor Augen gehabt, die Analogie in den Verbindungsverhältnissen bei den Sulfosäuren und übrigen organischen Säuren zu beweisen, und sind entschieden dagegen aufgetreten, dafs man jene noch fernerhin als gepaarte Schwefelsäure, Unterschwefelsäure u. s. w. aufführe.

Die Chemie ist heutzutage in ihrer Entwickelung so weit vorgeschritten, dafs man mit gröfster Wahrscheinlichkeit die Constitution vieler Verbindungen feststellen und eine grofse Anzahl Erscheinungen vorhersagen kann. Theoretische Speculationen sind sicher von aufserordentlicher Wichtigkeit, denn sie geben uns Andeutung, in welcher Richtung Versuche anzustellen sind. Kekulé's Anschauungsweise, wenn sie auch in sehr nahem Zusammenhange mit der von den meisten Chemikern adoptirten steht, zeigt viele Verbindungen von einem neuen Gesichtspunkte und wird ohne Zweifel für die Chemie fruchtbringend sein. Ich bin daher weit entfernt, diese Anschauungsweise verwerfen zu wollen; nur bezüglich der Art und Weise, wie er sie veröffentlichte — sofern Kekulé in seiner Abhandlung die von Mendius, v. Uslar und mir ausgesprochenen Ansichten über die Sulfosäuren und gepaarten Säuren höchst unvollständig wiedergiebt, wo es sich doch darum handelt, in wiefern die seinigen zur Erklärung der Constitution dieser Gruppe von Körpern vorzüglicher seien —, glaube ich, mich aussprechen zu müssen.

Ueber die regelmäfsigen Abstände der Aequivalentzahlen der sogenannten einfachen Radicale. Eine Reclamation gegenüber Hrn. Dumas' Aequivalentgewichten der einfachen Körper;

von Dr. *Max Pettenkofer.*

In dem jüngst erschienenen Januarhefte 1858 dieser Annalen steht ein den Compt. rend. XLV, 708 entnommener Aufsatz von J. Dumas über die Aequivalentzahlen der einfachen Körper. Ich habe den Ideengang des grofsen Chemikers mit ganz besonderem Interesse verfolgt, da er sich in einer Richtung der theoretischen Chemie bewegt, welche auch mich einstens beschäftigte und die mich in hohem Grade angezogen hatte. Leider hat es die Ungunst der Verhältnisse mir nicht gestattet, in der mir klar vor Augen liegenden Bahn fortzuarbeiten; doch fühle ich mich dadurch einigermafsen getröstet, dafs ich bereits vor mehr als 8 Jahren die nämliche Anschauung von der Sache hatte, als Dumas gegenwärtig. Da ich meine Ansichten hierüber in einer Sitzung der mathematisch-physikalischen Klasse der Münchener Academie der Wissenschaften am 12. Januar 1850 vorgetragen habe, und dieser Vortrag in den Münchener Gelehrten Anzeigen XXX, S. 261 bis 272 auch abgedruckt ist, so wird man mir es nicht als Unbescheidenheit auslegen können, wenn ich selbst gegenüber einem Koryphäen der chemischen Wissenschaft auf meine frühere Mittheilung verweise, und ihrem Inhalte entsprechend die Priorität der Anschauung und Auffassung des Herrn Dumas für mich beanspruche.

Hier folgt ein wörtlicher Abdruck meines Vortrages vom 12. Januar 1850 aus dem 30. Bande der Münchener Gelehrten Anzeigen, und der Leser möge dann selbst urtheilen, ob

Dumas im Wesentlichen nicht genau das Nämliche sagt, was ich vor 8 Jahren gesagt habe. Ich halte die Mittheilung des ganzen Vortrages schon aus dem Grunde für nothwendig, weil er bisher in kein einziges deutsches Journal der Chemie übergegangen ist :

Mathematisch-physikalische Klasse der königl. bayrischen Academie der Wissenschaften.

In der Sitzung am 12. Januar 1850 las Herr Professor Dr. Max Pettenkofer :

Ueber die regelmäfsigen Abstände der Aequivalentzahlen der sogenannten einfachen Radicale.

Seit man die Atomgewichte der einfachen Körper festzustellen bemüht ist, hat die Hypothese an den durch den directen Versuch sich ergebenden Zahlen, welche erfahrungsgemäfs auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machen können, zu corrigiren gestrebt. Am allgemeinsten hat sich die Hypothese von Prout verbreitet, dafs die Aequivalentzahlen aller einfachen Körper (und somit auch die zusammengesetzten) Multipla der Aequivalentzahl des Wasserstoffes mit ganzen Zahlen seien. Es kann nicht befremden, wenn wir diese Hypothese weit verbreitet und tiefe Wurzeln fassen sehen, sobald man bedenkt, wie wahrscheinlich sie durch viele Beobachtungen, die damit übereinstimmen, werden mufste, und wie anziehend und verführerisch einfache klare Gesetze in der Natur für uns sind. Unerbittlich hat sich Berzelius dieser Hypothese gegenüber gestellt und für das Resultat seiner bewundernswürdigen Geschicklichkeit und Genauigkeit im Experimentiren die erste Stelle verlangt. Er hielt unerschütterlich bis zu seinem Tode an dem Grundsatze fest : Keine Correction an den Aequivalentgewichten ist er-

laubt, wenn sie nicht das Resultat des Experimentes fordert. Sein Ansehen hat so viel gewirkt, dafs über zwanzig Jahre lang die Aequivalentzahlen, welche auf Berzelius' Experimenten fufsten, in der ganzen chemischen Welt als fixe Gröfsen geachtet worden sind. Die rasche Ausbildung der organischen Chemie machte eine Revision der Aequivalentzahlen derjenigen Körper nothwendig, welche bei der Zusammensetzung der organischen Stoffe die gröfste Rolle spielen. Berzelius hatte das Aequivalent des Kohlenstoffs 6,13 mal gröfser als das des Wasserstoffes festgesetzt, Dumas und Stafs fanden dasselbe genau 6mal gröfser, und Liebig und Redtenbacher, die einen ganz eigenthümlichen und neuen Weg der Untersuchung betraten, haben sehr nahe das Resultat von Dumas erhalten, nämlich 6,06. Anstatt der Zahl 8,01 für Sauerstoff wurde die gerade Zahl 8, anstatt 14,18 die gerade Zahl 14 für den Stickstoff angenommen, und zwar gleichfalls auf experimentelle Gründe gestützt. Der Glaube an die Prout'sche Hypothese war zwar nie mehr erloschen, aber dem Ansehen von Berzelius gegenüber wurde er wie ein Glaube gepflegt, dessen öffentliches Bekenntnifs noch nicht zeitgemäfs ist und der selbst gefährlich werden konnte; nach solchen Erfolgen aber wagte man, auch wieder öffentlich davon zu sprechen, man experimentirte dieser Hypothese zu Gunsten, man fand Zahlen, welche meist der durch Prout's Hypothese geforderten viel näher standen, als die Berzelius'schen, ja oft mit jenen congruirten, und was das Wesentlichste war, Berzelius selbst konnte in vielen Fällen nichts Erhebliches gegen die Richtigkeit der Experimente einwenden. Erdmann und Marchand haben vortreffliche Untersuchungen über mehrere Aequivalentzahlen ausgeführt, und die meisten der Prout'schen Hypothese sehr genähert.

Wo das Mittel der Versuche nahezu mit der Zahl der

Prout'schen Hypothese zusammenfiel, haben sie keinen Anstand genommen, diese als die wahre Zahl anzunehmen *), denn auch sie huldigen der Ansicht, dafs alle Aequivalentzahlen durch ein gemeinschaftliches Band zusammenhängen, obwohl sie sich nicht gerade dahin aussprechen, dafs sie damit die Prout'sche Hypothese meinen. Berzelius aber hat sich nie mit dem Gedanken befreunden können; er hält die Uebereinstimmung für etwas Zufälliges, und ereifert sich bei jeder Gelegenheit gegen das „Multiplenfieber", wie er es halb scherzend, halb ärgerlich nennt.

Diese entschiedene Haltung von Berzelius hat aber der Wissenschaft sehr viel genützt, und nichts geschadet, selbst wenn die Hypothese Prout's sich mit der Zeit vollständig bewähren sollte. Man mufs bedenken, wie gefährlich für die jugendliche, kaum erst dem Keime entsprossene Pflanze der quantitativ experimentellen Chemie es gewesen wäre, wenn man gleich auf die ersten Beobachtungen hin einer Hypothese, die doch nur das Kind dieser Beobachtungen war, das Recht eingeräumt hätte, die Mutter unbedingt zu beherrschen. Es wäre die Verpflichtung weggefallen, nach besseren Methoden zu suchen; man hätte höchst wahrscheinlich alle Experimentzahlen in der Art corrigirt, dafs man sie auf jene Zahl herab oder hinaufgesetzt hätte, welche der Prout'schen Hypothese am nächsten stand. Hierdurch hätten wir sicher eine vorlaute Speculation und viele unrichtige Zahlen erhalten. So fand z. B. Berzelius anfänglich die Zahl für das Eisen 27,2. Diese wäre sicher auf 27 herabcorrigirt worden. Aber später fanden Stromeyer und Wackenroder die Zahl von Berzelius zu niedrig, eben davon überzeugte sich Fuchs bei seiner Eisenprobe, wel-

*) E. u. M. fanden die Zahl für das Eisen z. B. 27,97 bis 28,05, sie nahmen aber 28 an.

cher, auf das Aequivalent des Kupfers gestützt, die Zahl des Eisens auf 28 erhob. In neuester Zeit veranlafste Berzelius selbst eine Revision seiner Zahl durch die Chemiker Svanberg und Norlin, welche sie zwischen 27,91 und 28,07 fanden. Fast eben so fanden sie Erdmann und Marchand zwischen 27,97 und 28,05. Wäre die Prout'sche Hypothese als Wahrheit angenommen gewesen, hätte man sich schwerlich die Mühe gegeben, das Experiment so sehr zu vervollkommnen.

Hätte Berzelius das Ansehen des kunstgerechten Experimentes nicht so sehr aufrecht erhalten, wie nachtheilig hätte sicher die sogenannte Naturphilosophie unsers Jahrhunderts, die zugleich mit Berzelius in Blüthe kam, ihn aber nicht überdauerte, auf die Entwickelung der Chemie eingewirkt, wie viel Positives wäre durch das Negative jener Speculationsweisen hingehalten worden. Was fast in den meisten andern Naturwissenschaften zur Plage geworden ist, wurde in der Chemie kaum empfunden. Zudem befand sich Berzelius auf einem gewissen Rechtsboden, wenn er die Prout'sche Hypothese negirte, und die Wahrscheinlichkeit, welche in ihr liegt, als Zufälligkeit betrachtete. Erstlich ist kein Grund vorhanden, warum alle Aequivalentzahlen gerade Multipla der Wasserstoffzahl sein sollten, und dann widerstreben einige, wie z. B. das Chlor, hartnäckig jedem experimentellen Beweisversuche. Ueberdiefs mufste die Annahme Berzelius', dafs die Näherung an gerade Multipla von der Wasserstoffzahl etwas Zufälliges sei, durch die Kleinheit dieser Zahl sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen.

Wichtiger nun zur Entscheidung der Frage, ob den Aequivalentzahlen der sogenannten einfachen Körper gemeinsame Zahlenverhältnisse zu Grunde liegen, dürfte es sein, wenn man nachweisen könnte, dafs sie unter sich in Beziehungen stehen, die auf gröfseren Zahlen beruhen, als die

Wasserstoffzahl, wodurch die Annäherungen an hypothetische Zahlen eine viel gröfsere Wahrscheinlichkeit für diese gewähren würden.

Interessante Andeutungen hierfür finden sich in Leopold Gmelin's Chemie, 4. Auflage, Band 1, Seite 52, wo es heifst: „Es giebt Gruppen von Elementen, welche ähnliche physikalische und chemische Verhältnisse zeigen *). Die Atomgewichte solcher ähnlicher Elemente stehen meistens in einfachem Verhältnisse zu einander; bald sind sie sich fast ganz gleich, bald sind sie Multipla von einander nach einer ganzen Zahl, oder sie nehmen wenigstens in einer arithmetischen Ordnung zu. Es sind sich ähnlich und haben fast dasselbe Atomgewicht: Chrom 28,1, Mangan 27,6 und Eisen 27,2 **), Kobalt 29,6 und Nickel 29,6, Zink 32,2 ***) und Kupfer 31,8, Platin 98,7, Iridium 98,7 und Osmium 99,6. Beim Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur und Antimon sind die Atomgewichte 8. 16. 40. 64. 129, also 1. 2. 5. 8. 16 †). Die Atomgewichte des Fluors, Chlors, Broms und Jods sind 18,7. 35,4. 78,4 und 126, also ungefähr 2. 4. 9. 14 ††). Das Atomgewicht des Chlors + dem des Jods durch zwei getheilt giebt ungefähr das des

---

*) Ich erinnere hier an die chemische Trias von Döbereiner.

**) Seit Gmelin dieses geschrieben, haben sich die Zahlen wesentlich geändert. Das Chrom finden Neuere zu 26 bis 26,3, das Eisen zu 28.

***) In neuerer Zeit wurde das Aequivalent des Zinks gefunden zu 33 von Favre, zu 33,12 von Jacquelain und zu 32,44 von Axel Erdmann.

†) Für das Antimon ist die Differenz zwischen Theorie und Versuch jedenfalls etwas zu grofs, es gehört das Antimon auch in eine andere natürliche chemische Gruppe.

††) Wenn wirklich dieses Verhältnifs zwischen den einzelnen Salzbildern existirt, so sind die Aequivalente, das des Chlors zu Grunde gelegt: Fluor 17,7, Chlor 35,4, Brom 79,9 und Jod 123,9, wo sich wieder in zwei Fällen bedeutende Abweichungen von den Versuchszahlen ergeben.

Broms, $\frac{35,4+126}{2} = 80,7$, sowie auch das Brom nach allen seinen Verhältnissen zwischen Chlor und Jod gerade in der Mitte steht*). Wie das Brom zwischen Chlor und Jod, so liegt das Natrium zwischen Lithium und Kalium, das Strontium zwischen Calcium und Baryum. Gmelin schliefst diese Betrachtungen mit den Worten: „Wenn auch einige dieser Zahlenverhältnisse zufällig sein und bei einer noch genaueren Bestimmung der Atomgewichte verschwinden mögen, so ist anderseits zu erwarten, dafs hierdurch die meisten dieser Verhältnisse mit mathematischer Schärfe hervortreten werden."

Dafs das Aequivalent eines Körpers zwischen zwei ihm sehr ähnlichen mitten inne liegt, ist gewifs nur etwas Zufälliges. Denn mit demselben Rechte, als man die Zahlen von Chlor, Brom und Jod, ferner von Calcium, Strontium und Baryum vergleicht, könnte man auch Fluor, Chlor und Brom, ferner Magnesium, Calcium und Strontium vergleichen, wo dann ein derartiges Zahlenverhältnifs durchaus nicht zum Vorschein kommt, während doch auch hier die mittleren Glieder mittlere chemische und physische Eigenschaften zeigen. Ein auffallendes Verhältnifs aber giebt sich kund, wenn man die Differenzen der Atomzahlen einzelner natürlicher Gruppen der Metalle, und auch nicht metallischer Körper vergleicht, wo sich herausstellt, dafs ihre Differenzen durchgehends sehr nahezu Multipla ein und derselben Zahl sind. Die Wahrscheinlichkeit für ein Gesetz wird dadurch so vielmal gröfser, als bei der Prout'schen Hypothese, als diese Differenzzahlen gröfser sind, als die Zahl 1. Ich beschränke diese Ansicht vor der Hand auf die fixen Alkalien, die alka-

*) Als Gmelin dieses geschrieben, bestand für das Brom noch die Zahl 78,4, neuere Bestimmungen geben sie bereits zu 80; sie dürfte sich noch um eine Einheit erhöhen.

lischen Erden, die Chromgruppe und die Schwefelgruppe, wo die Zahl 8 die Differenzzahl ist. Eine andere Differenzgrundzahl findet man bei der Kohle, Boron und Kiesel und bei den Salzbildnern, wo sie 5 zu sein scheint, ebenso bei Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon, wo sie aus 5 und 8 zusammengesetzt scheint.

Das Lithion, dessen Aequivalent übrigens noch sehr wenig constatirt ist, führt gegenwärtig die Zahl 6,51, das Natrium 22,97, das Kalium 39,11. Die Differenzen sind 16,46 und 16,14.

Das Magnesium führt gegenwärtig die Zahl 12,07, das Calcium 20,00, das Strontium 43,92, das Baryum 68,54. Die Differenzen sind 7,93, 23,92 und 24,62.

Das Chrom hatte früher die Zahl 28,1, das Molybdän 48,6, das Vanadium 68,6. In neuerer Zeit wurden die beiden ersten bedeutend niedriger gefunden, das Chrom sank auf 26 bis 26,3, das Molybdän fanden Svanberg und Struve 45,96 bis 46,06. Da die Zahl des Vanadiums nicht revidirt worden ist, so bleibt es dahin gestellt, ob sie gleich den beiden anderen gegen früher um 2 niedriger sein sollte. Nach den älteren Zahlen sind die Differenzen 20,5 und 20, mithin fast gleiche Abstände. Erniedrigt man die Zahl des Vanadiums um das Nämliche, um was durch neuere Untersuchungen das Molybdän erniedrigt werden mufste (um 2,6), so hat man Chrom 26, Molybdän 46, Vanadium 66; die Differenzen 20 und 20 = $8 \times 2\frac{1}{2}$. Den Zahlenverhältnissen $1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$ begegnen wir auch sonst in der Chemie sehr häufig. Die Zahl 20 ist übrigens auch ein gerades Multiplum der Zahl 5. Der Sauerstoff hat die Zahl 8, Schwefel 16, Selen 39,62, Tellur 64,14. Die Differenzen sind 8. 23,62 und 24,52.

Die Zahl des Kohlenstoffs 6 ist von der des Stickstoffs 14 um 8 entfernt, die Zahl des Quecksilbers 100 ist von der des

Silbers 108 um 8 entfernt. Es ist ferner das Eisen 28 (was mit 1 Aequivalent Sauerstoff verbunden eine natürliche Reihe mit Magnesium und Calcium bildet, z. B. die rhomboëdrischen Carbonate), von dem Calcium 20 um 8 entfernt, welches hinwiederum von dem Magnesium um 8 Einheiten absteht.

Das Wiederkehren von Differenzen zwischen den angeführten Aequivalentzahlen solcher Körper, die in eine natürliche Gruppe gehören, und welche nahezu durch 8 theilbar sind, ist zu häufig, als dafs es für einen blofsen Zufall bei der Gröfse des Divisors gehalten werden könnte. Die Sache wird um so wahrscheinlicher, wenn man an den Zahlen so viel corrigirt, dafs die Differenzen gerade Multipla der Zahl 8 werden, und dann diese Aequivalentzahlen mit denen vergleicht, welche sich aus den bisherigen Experimenten, die als die genauesten betrachtet werden können, ergeben, wobei es sich herausstellt, dafs die Correcturen ganz innerhalb der bisher beobachteten Unsicherheit in Bestimmung der Aequivalentzahlen fallen. Eine halbe Einheit Unsicherheit hat sich bei Körpern herausgestellt, die doch leicht rein zu erhalten sind. So ist das Magnesium von 20,7 auf 20,07, das Calcium von 20,48 auf 20,00 durch genauere Experimente gebracht worden u. s. w. Gerade mit den neueren genaueren Zahlen stimmt die Hypothese am meisten überein. Man mufs natürlich in jeder Gruppe ein Glied als Einheit annehmen und davon auf- oder absteigen. Ich habe für die Gruppe der Alkalien das Natrium zu 23, für die der alkalischen Erden das Calcium zu 20, für die Chromgruppe das Molybdän zu 46, für die Schwefelgruppe den Schwefel zu 16 angenommen. Hiernach ergeben sich folgende Zahlenverhältnisse:

	Hypothetisch	Gefunden	Differenz zwischen Hypothese und Experiment
Lithium	7	6,51	0,49
Natrium	23	22,97	0,03
Kalium	39	39,11	0,11
Magnesium	12	12,07	0,07
Calcium	20	20,00	—
Strontium	44	43,92	0,08
Baryum	68	68,54	0,54
Chrom	26	26,00 bis 26,30	—
Molybdän	46	46	—
Vanadium	66	?	?
Sauerstoff	8	8	—
Schwefel	16	16	—
Selen	40	39,62	0,38
Tellur	64	64,14	0,14
Kohlenstoff	6	6	—
Stickstoff	14	14	—
Quecksilber	100	100	—
Silber	108	108	—

Die Grunddifferenzzahl kann bei anderen Gruppen wieder eine andere sein. Bei den sogenannten negativen Elementen scheint die Differenz 8 viel seltener zu sein, als bei den positiven. Es gehören in eine natürliche Reihe Kohle, Boron und Kiesel. Die Zahl des Borons, früher zu 10,89 festgesetzt, wurde neuerlichst von Laurent gerade 11 gefunden. Dieser Reihe scheint die Zahl 5 als Differenzzahl eigen zu sein.

	Hypothetisch	Gefunden	Differenz zwischen Hypothese und Experiment
Kohle	6	6	—
Boron	11	11	—
Kiesel	21	21,34	0,34

Die Differenzen der Aequivalente der Salzbildner sind gleichfalls Multipla einer andern Zahl als 8. Durch neuere Untersuchungen hat sich die Zahl des Fluors bereits über 19 erhoben. Sollte diese noch etwas höher und die Zahl des Jods etwas kleiner sein, so könnten die Differenzen als

Multipla von 5, vielleicht 5×3 und 5×9 betrachtet werden, der nämlichen Zahl, welche der Kieselgruppe zu Grunde liegt.

Eine natürliche Gruppe bilden ferner Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon, ihre Zahlen sind 14. 32. 75 und 129. Die Gruppe zerfällt in zwei natürliche Abtheilungen, in die erste gehören Stickstoff und Phosphor mit nichtmetallischem Ansehen, in die zweite Arsen und Antimon mit metallischem Ansehen. Die Differenz der ersten Abtheilung ist 18, die der zweiten 54 oder genau 3×18.

Dafs diese regelmäfsigen Abstände besonders bei mehreren der schweren Metalle nicht hervortreten, liegt gewifs vorzüglich daran, weil man bei vielen davon die wahre Constitution jener Verbindungen nicht kennt, aus deren Analyse die Aequivalentzahl abgeleitet worden ist. Als Beleg hierfür dient die Kieselgruppe. Fast über keinen Punkt waren bis in die neueste Zeit die Ansichten so gleichheitlich getheilt, wie über die Constitution der Kieselerde. Die Analyse sagte uns weiter nichts, als dafs in derselben sehr nahezu auf 8 Theile Sauerstoff 7 Theile Kiesel sich befinden. Die einen betrachteten sie als SiO_2, die anderen als SiO_3. Ja hie und da wollte man sie geradehin als SiO betrachten. Nach diesen drei Betrachtungsweisen ändert sich das Aequivalentgewicht des Kiesels. Nach der ersten wäre das Aequivalentgewicht 14, nach der zweiten 21, nach der dritten 7. Neuerlichst hat nun Kopp auf eine eben so leichte als geniale Weise durch Vergleichung der Siedepunkte des Siliciumchlorids und des Siliciumbromids die Zusammensetzung der Kieselsäure SiO_3 erwiesen, wonach das Aequivalentgewicht des Kiesels 21 ist. Diese Zahl allein steht mit den Zahlen der Kohle und des Bors, der beiden anderen Glieder dieser natürlichen Gruppe, in einem regelmäfsigen Differenzverhältnisse. Dafs die Zahl 8, welche den meisten der oben angeführten Differenzverhältnisse zu Grunde liegt, gerade

die Zahl des Sauerstoffes ist, das ist jedenfalls eine Zufälligkeit. Um dieses zu sehen, braucht man nur die zu einer natürlichen Gruppe gehörigen zusammengesetzten Radicale Methyl, Aethyl, Butyryl und Amyl zu wählen. Die Aequivalentzahl

des Methyls ist 15
des Aethyls „ 29
des Butyryls „ 57
des Amyls „ 71.

Die Differenzen zwischen den Gliedern sind 14. 28. 14; mithin 14 oder Multipla von 14, welche Zahl dem Stickstoff angehört. Diese zusammengesetzten Radicale sind aber stickstofffrei, und die Differenz 14 entsteht durch C_2H_2. Es ist überhaupt nichts weniger als unwahrscheinlich, dafs in einiger Zeit die Theorieen der organischen Chemie rückwirken werden auf die der anorganischen, woraus sie entstanden sind, und dafs wir auch unsere Metalle als zusammengesetzte Radicale betrachten werden. Seit wir zusammengesetzte Körper kennen gelernt haben, welche sich genau so wie die einfachen verhalten, wie Ammonium und Cyan, haben wir die wissenschaftliche Garantie für die Unzerlegbarkeit unserer 62 oder 65 chemischen Elemente verloren.

Sollten sich die regelmäfsigen Abstände der Aequivalentzahlen zwischen den Gliedern einzelner natürlicher Gruppen unserer Elemente durch das Experiment für die gröfsere Anzahl genau constatiren lassen, so wäre dadurch ein leichtes Mittel gegeben, auch für jene Glieder einer Gruppe die richtigen Zahlen anzugeben, welche durch ihre Eigenschaften und ihr Vorkommen dem genauen Experimente oft kaum zu überwindende Schwierigkeiten in den Weg legen.

Ich habe mich mit meinem Freunde Professor Seidel zu einer gemeinschaftlichen Arbeit verbunden, und wir wollen sehen, was sich von Seite des Experimentes und des Calculs für die hier ausgesprochene Hypothese thun läfst.

Vergleicht man diesen Vortrag mit dem von Dumas, so ist die Identität des Ideenganges in Beiden unverkennbar. Der Kern derselben läfst sich etwa in den zwei folgenden Sätzen ausdrücken:

1) Die Aequivalentzahlen der unorganischen Elemente, welche natürliche Familien oder Gruppen bilden, zeigen unter sich eben so constante Differenzen, wie die Aequivalentzahlen der organischen zusammengesetzten Radicale, welche zu einer natürlichen Gruppe gehören.

2) Die einfachen unorganischen Elemente können defshalb vom Standpunkte der zusammengesetzten organischen Radicale aufgefafst werden.

Beziehungen zwischen den Abständen der Aequivalentzahlen hat man längst zu finden getrachtet. Ich habe zuerst ausgesprochen, dafs eine Regelmäfsigkeit der Abstände derselben lediglich in den *Differenzzahlen* zwischen den Gliedern natürlicher Gruppen zu suchen sei; dafs Alles, worauf man bis dahin Gewicht gelegt hatte, zufälliger Natur sei, z. B. „dafs das Aequivalent eines Körpers zwischen zwei ihm sehr ähnlichen als arithmetisches Mittel liege. Denn mit demselben Rechte, als man etwa die Zahlen von Chlor, Brom und Jod, ferner von Calcium, Strontium und Baryum vergleicht, könnte man auch Fluor, Chlor und Brom, ferner Magnesium, Calcium und Strontium vergleichen, wo dann ein derartiges Zahlenverhältnifs durchaus nicht zum Vorscheine kommt, während doch auch hier die mittleren Glieder mittlere chemische und physische Eigenschaften zeigen.“ Ich habe bereits damals auch angeführt, dafs die Differenzen der Aequivalentzahlen natürlicher Gruppen nicht gerade immer nur aus einer einzigen Zahl und ihrem Vielfachen bestehend gedacht werden müssen, sondern dafs sie auch aus zweien und ihren Multiplen zusammengesetzt sein können. Die Differenzzahl der Stickstoff-

gruppe 18 stellte ich mir als bestehend aus $(2 \times 5) + 8$ vor. Neu ist in der Darstellung von Dumas nur die Verbindung von Multiplen der kleinsten Aequivalentzahl einer natürlichen Elementengruppe mit den entsprechenden Differenzzahlen und deren Multiplen. Uebrigens auch diese Modification umfafst der allgemeine, zuerst von mir gebrauchte Ausdruck, dafs die Aequivalentzahlen der anorganischen Elementengruppen eben so wie die der organischen Radicale zu betrachten seien.

Was die wissenschaftliche Begründung meiner Hypothese zunächst erforderte, war die Feststellung der Aequivalentzahlen durch neue Versuche. Dumas und Andere haben seitdem mehrere genauere Aequivalentbestimmungen ausgeführt, deren Resultat meiner Hypothese durchaus günstig ausgefallen ist. Ich setzte z. B. bereits im Jahre 1850 das Aequivalent des Lithiums auf 7. Meine Annahme erwies sich nach neueren Bestimmungen richtig; wäre aber das Aequivalent von Natrium und Kalium, woraus ich die Differenzzahl der Gruppe der fixen Alkalien ableitete, nicht richtig bestimmt gewesen, so würde ich natürlich auch bei Lithium nicht die rechte Zahl getroffen haben. So nahm ich z. B. im Jahre 1850 bei der Chromgruppe

das Chrom = 26
Molybdän = 46
Vanadium = 66

und leitete daraus die Differenzzahl 20 ab. Dumas stützt sich auf neuere und, wie ich glaube, auf genauere Zahlen; er nimmt

Chrom = 26
Molybdän = 48
Vanadium = 70
Wolfram = 92,

woraus sich die Differenzzahl 22 ergiebt. Das ändert lediglich an der Zahl, aber nichts am Gesetze, welches ich mit nicht minderer Klarheit ausgesprochen habe, als Dumas.

Ich sah bereits vor 8 Jahren ein, dafs meine Hypothese nur auf Grund genauer Aequivalentgewichtsbestimmungen fufsen und erstarken könne, und wie am Schlusse meines Vortrages deutlich ausgesprochen ist, wollte ich im Verein mit meinem Freunde Seidel die nöthigen Arbeiten unternehmen. Da ich damals in Verhältnissen war, die es mir ganz unmöglich machten, eine derartige Untersuchung ohne Subvention auch nur zu beginnen, so wendete ich mich am 9. Februar 1850 an die Münchener königl. Academie der Wissenschaften um eine Geldunterstützung für mein Unternehmen. Ich führte zur Begründung meiner äufserst mäfsigen Forderung wesentlich an, dafs meine Arbeit, ganz abgesehen von ihrem theoretischen Werthe oder Unwerthe, jedenfalls den grofsen Gewinn für Wissenschaft und Praxis abwerfen würde, dafs wir eine Anzahl möglichst genau constatirter Aequivalentgewichte erhalten würden. Unterm 27. Februar 1850 erhielt ich vom Präsidium der königl. Academie der Wissenschaften ein Schreiben, worin das lebhafteste Bedauern ausgedrückt ist, meinem Gesuche nicht willfahren zu können, „indem alle Geldmittel hierzu fehlen und in dem normirten Etat eine Position für aufserordentliche Ausgaben nicht gefunden werde."

Auf diese Weise war ich gehindert, meine eigene Idee weiter zu verfolgen. Zwingende Umstände haben mich seitdem veranlafst, meine wissenschaftliche Thätigkeit mehr practischen Problemen zuzuwenden. Sollte mir je das Geschick noch gestatten, meine Zeit nach eigener Willkür zu verwenden, so werde ich um so lieber auf die nothgedrungen verlassene Bahn zurückkehren, als ich jetzt weifs, dafs ich einen Weg betreten hatte, den ein so hervorragender Forscher wie Dumas gleichfalls zu wandeln

nicht verschmäht. Das Gesetz der regelmäfsigen Abstände der Aequivalentzahlen homologer unorganischer Elemente wird geschichtlich die nämliche Entwickelung nehmen, wie das Gesetz der chemischen Proportionen überhaupt. Es wird eine Zeit lang Freunde und Feinde haben, und mit der nämlichen Heftigkeit bekämpft und vertheidigt werden, wie zu Anfang unseres Jahrhunderts das Gesetz der stöchiometrischen Verbindungen, wie noch früher Phlogiston und Sauerstoff. Jeder Einsichtsvolle wird Herrn Dumas vollkommen beistimmen, wenn er (S. 106) erwähnt, dafs der nun zunächst vorliegende Weg viele Schwierigkeiten und gefährliche Stellen berge; aber man mufs auch zugestehen, dafs jeder Weg der Forschung sowohl für die Wissenschaft als die Praxis gefahrlos bleibt und Nutzen bringt, so lange es den Forschern um nichts weiter zu thun ist, als die Wahrheit zu finden.

Ueber das Propylglycol;

von *A. Wurtz* *).

In einer früheren Mittheilung **) zeigte ich, dafs dem Glycol $C_4H_6O_4$ homologe höhere Verbindungen existiren; wie das Glycol dem Alkohol entspricht, so entspricht das Propylglycol dem Propylalkohol, das Amylglycol dem Amylalkohol u. s. w.

Ich habe in der letzteren Zeit erhebliche Quantitäten Propylglycol dargestellt und will hier die Bereitungsweise

*) Compt. rend. XLV, 306.

**) Diese Annalen C, 116.

und die Eigenschaften dieses Körpers, welcher sich durch Synthese von dem Propylengas ableitet, kennen lehren.

320 Grm. essigsaures Silber wurden mit 192 Grm. Brompropylen behandelt; dem Gemenge wurde krystallisirbare Essigsäure in solcher Menge zugesetzt, dafs Alles zu einem homogenen Brei wurde, und dieser dann in einem langhalsigen Kolben während 4 Tagen im Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit war alles essigsaure Salz zu Bromsilber umgewandelt. Nach Zusatz von Aether wurde filtrirt und die Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen; es wurden 60 Grm. einer zwischen 165 und 190° übergehenden Flüssigkeit erhalten, die zum gröfsten Theile aus essigsaurem Propylglycol, mit noch etwas Essigsäure gemischt, bestand. Durch wiederholte Destillationen und besonderes Auffangen des zwischen 180 und 190° Uebergehenden wurde das zweifach-essigsaure Propylglycol reiner erhalten; seine Analyse ergab :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	51,8	52,4	C_{14}	52,4
Wasserstoff	7,6	7,6	H_{12}	7,5
Sauerstoff	—	—	O_8	40,1.

0,438 Grm. dieses zweifach-essigsauren Propylglycols wurden mittelst Baryt zersetzt; die barythaltige Flüssigkeit gab, von dem nicht an Essigsäure gebundenen Baryt mittelst Kohlensäure befreit und dann mit Schwefelsäure gefällt, 0,656 Grm. schwefelsauren Baryt, eine 2,05 oder in ganzer Zahl 2 Aeq. Essigsäure entsprechende Menge.

Aus diesen analytischen Bestimmungen geht hervor, dafs die Zusammensetzung des zweifach-essigsauren Propylglycols ausgedrückt ist durch :

$$C_{14}H_{12}O_8 = \begin{matrix} C_6H_6 \\ (H_3O_3)_2C_4 \end{matrix}\Big\}O_4.$$

Das zweifach-essigsaure Propylglycol ist eine farblose, neutrale, in Wasser unlösliche, etwas an Essigsäure erinnernd riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,109 bei 0°, die bei 758^{mm} Barometerstand bei 186° siedet.

Zu 53 Grm. des zweifach-essigsauren Propylglycols wurden nach und nach 38 Grm. fein gepulverten Kalihydrats hinzugesetzt, und das Gemenge im Oelbad bei hoher Temperatur destillirt. In dem Destillationsgefäfse blieb essigsaures Kali, und das bei der Operation gebildete Propylglycol ging über. Zur Reinigung des letzteren wurde es mit feingepulvertem Kalihydrat vorsichtig bis zum Eintreten einer schwachen alkalischen Reaction versetzt, und dann im Oelbad destillirt, wobei Alles unter 180° Uebergehende beseitigt wurde. Auf diese Art wurden 17 Grm. reines Propylglycol erhalten. (Bei einer anderen Operation, wobei 35 Grm. zweifach-essigsaures Propylglycol mit Aetzkali destillirt wurden, betrug die Ausbeute an reinem Propylglycol 9 Grm.) Das Propylglycol ist eine farblose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz; sein spec. Gewicht ist bei 0° = 1,051, bei 23° = 1,038; sein Geschmack ist süfs, hintennach schwach empyreumatisch; es siedet bei 188° und zeigt die auffallende Anomalie, dafs sein Siedepunkt um einige Grade unter dem des Glycols (197°,5) liegt; es mischt sich nach allen Verhältnissen mit Wasser und mit Alkohol. Es enthält:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	47,33	C_6	47,36
Wasserstoff	10,66	H_8	10,52
Sauerstoff	—	O_4	42,12,

entsprechend der Formel $C_6H_8O_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$.

Erhitzt man das Propylglycol mit Salpetersäure von 1,302 spec. Gewicht, so tritt eine äufserst heftige Einwirkung ein; es entwickeln sich Ströme salpetriger Dämpfe, denen Stickoxydgas, Stickgas und Kohlensäure beigemischt sind. Die

im Wasserbade concentrirte saure Flüssigkeit erstarrt zu einer Masse von Oxalsäure-Krystallen; die Mutterlauge, mit welcher die letzteren getränkt sind, enthält Glycolsäure.

Eine kaum weniger heftige Einwirkung tritt ein, wenn man das Propylglycol mit Salpetersäure von 1,148 spec. Gewicht erhitzt. Durch Sättigen der Flüssigkeit, die nach dieser Reaction bleibt, mit Kreide und angemessenes Eindampfen erhielt ich ein in Alkohol unlösliches, in Wasser lösliches, in farblosen Warzen krystallisirendes Kalksalz, das mit dem bloßen Auge oder unter dem Mikroscop betrachtet das Aussehen des milchsauren Kalks zeigte. Es war glycolsaurer Kalk, wie folgende Analysen des bei 120° getrockneten Salzes darthun:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	25,4	25,2	C_4	25,2
Wasserstoff	3,4	3,2	H_3	3,1
Sauerstoff	—	—	O_5	42,3.
Kalk	—	29,0	CaO	29,4.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich, daſs bei der Oxydation des Propylglycols mittelst Salpetersäure, selbst wenn diese sehr verdünnt ist, das Molecul desselben unter Austreten von Kohlenstoff und Wasserstoff gespalten wird, und daſs man dabei in der That nur die Oxydationsproducte des Glycols $C_4H_6O_4$ erhält.

Eine regelmäſsige Oxydation des Propylglycols, welche sich mittelst Salpetersäure nicht bewirken läſst, kann unter anderen Umständen eingeleitet werden.

Auf den Boden eines unten flachen Kolbens wurden 70 Grm. eines Gemenges von Platinschwamm und Platinschwarz gebracht, und nachdem der Kolben mit Kohlensäuregas gefüllt war, wurden 6 Grm. Propylglycol in 10 Grm. Wasser gelöst hineingebracht. Der Kolben wurde unvollständig verschlossen und während 8 Tagen stehen gelassen, so daſs die

Luft langsam in ihn eindringen konnte. Nach Verlauf dieser Zeit war das Platin mit einer stark sauren Flüssigkeit getränkt. Die Masse wurde mit siedendem Wasser ausgezogen und der saure Auszug mit Kreide gesättigt; die neutrale Lösung wurde fast bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol behandelt, wobei eine geringe Menge eines Kalksalzes (wahrscheinlich glycolsauren Kalks, durch allzuweit vorgeschrittene Oxydation entstanden) ungelöst blieb. Die alkoholische Lösung wurde eingedampft, und der Rückstand in Wasser gelöst mittelst Oxalsäure genau zersetzt. Die von dem oxalsauren Kalk getrennte saure Flüssigkeit wurde mit frisch gefälltem kohlensaurem Zink gesättigt und concentrirt; bis zum folgenden Tage gab diese Lösung deutliche Krystalle von milchsaurem Zink. (Letzteres Salz war dargestellt aus einem in Alkohol löslichen Kalksalz, während die glycolsauren Salze in Alkohol unlöslich sind; aufserdem krystallisirt das glycolsaure Zink nur sehr schwierig, es trocknet zu einer gummiartigen Masse ein.) Die bei 120° getrockneten Krystalle des milchsauren Zinks ergaben 29,1 pC. Kohlenstoff und 4,2 pC. Wasserstoff; die Formel $C_6H_5ZnO_6$ verlangt 29,6 pC. Kohlenstoff und 4,1 pC. Wasserstoff.

Bei der langsamen Oxydation des Propylglycols entsteht also Milchsäure :

$$C_6H_8O_4 + O_4 = H_2O_2 + C_6H_6O_6.$$

Es bleibt mir noch zu bestimmen übrig, welche Modification der Milchsäure sich unter diesen Umständen bildet.

Zum Schlusse will ich noch hervorheben, dafs der Ausgangspunkt für die Darstellung des Propylglycols und somit auch für die hier beschriebene Bildung der Milchsäure das Propylengas ist.

Ueber den Ursprung der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser;

von Dr. *Wilhelm Hallwachs.**)

Die Entdeckung der Benzoësäure im Harn der pflanzenfressenden Thiere, welche zuerst von Rouelle im Jahre 1773 gemacht, später von Fbureroy und Vauquelin bestätigt wurde, hatte schon die Letzteren, indem sie nach dem Ursprung derselben suchten, zu dem Schlusse geführt, dafs die Futterkräuter jener Thiere Benzoësäure enthielten. Giese, der nachher diese Kräuter untersuchte, fand nichts von der vermutheten Säure darin und betrachtete sie daher „als ein Product der Animalisation der grasfressenden Thiere."

Wöhler, der später den unveränderten Durchgang der Benzoësäure durch den Organismus beobachtete, glaubte den Ursprung derselben im Harn der Herbivoren ebenfalls in den Futterkräutern suchen zu müssen, und sprach die Vermuthung aus, dafs die von Vogel schon im Melilotus und Anthoxanthum gefundene Benzoësäure auch in anderen Wiesengräsern enthalten sein möchte.

Als Liebig nun einerseits entdeckte, dafs der im Harn der Kräuterfresser gefundene, für Benzoësäure gehaltene Stoff keine Benzoësäure sei, sondern eine andere stickstoffhaltige Säure, welcher er den Namen Hippursäure beilegte,

---

*) Die vorliegend in kurzem Auszuge mitgetheilte Untersuchung ist auf Veranlassung einer von der medicinischen Facultät zu Göttingen für das Jahr 1856 und 57 gestellten Preisaufgabe entstanden. Vollständiger erschien sie unter dem Titel: Ueber den Ursprung der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser, von Wilhelm Hallwachs. Eine von der medic. Facultät zu Göttingen am 13. Juni 1857 gekrönte Preisschrift; Göttingen, 1857.

und als anderseits durch die Arbeiten von Boutron-Charlard, Boullay, Delalande und Anderen dargethan wurde, dafs der aus den genannten Vegetabilien dargestellte krystallisirte Körper ebenfalls keine Benzoësäure, sondern ein mit dem Stearopten der Toncabohne identischer Stoff wäre, den sie Cumarin nannten : so mufste die im Harn gefundene Hippursäure entweder eine andere Quelle haben, oder das Cumarin mufste im Stande sein, in den Organismus gebracht die Bildung der Hippursäure zu bewirken.

1842 wurde von Wöhler und Keller der Versuch angestellt, welcher wohl den Hauptausgangspunkt der gestellten Frage ausmachte. Keller nahm Abends Benzoësäure ein und fand am anderen Morgen reichlich Hippursäure in seinem Harn. Zu der stickstofffreien Benzoësäure war ein stickstoffhaltiger Körper hinzugetreten, und als Natronsalz schied sich die Hippursäure aus.

Benzoësäure in den Organismus gebracht tritt als Hippursäure wieder aus. Der Harn der Herbivoren enthält die Letztere in reichem Mafse : ist nun in den Nahrungsmitteln dieser Thiere, besonders in den Wiesengräsern, Benzoësäure oder eine Benzoylverbindung enthalten?

Die An- oder Abwesenheit der Benzoesäure selbst festzustellen hatte wenig Schwierigkeiten, deren sich gröfsere dem Nachweis von anderen Benzoylkörpern entgegenstellten. Es mufste hierbei sowohl auf die bekannten, natürlich vorkommenden, wie auch auf möglicherweise noch nicht gefundene Rücksicht genommen werden. Zur Entdeckung etwaiger bis jetzt unbekannter Benzoylkörper mufste das Verhalten der bekannten die Methoden an die Hand geben. Von diesen wissen wir nun, dafs einige bei der Behandlung mit Salpetersäure, andere bei der Einwirkung von Chromsäure, der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure, oder beim Kochen mit Barytwasser u. s. w. zersetzt werden, und *stets* als

Producte ihrer Zersetzung Benzoësäure oder Bittermandelöl, wie auch beide zusammen auftreten. Wurden also die verschiedenen Gräser mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, die durch Abdampfen erhaltenen Rückstände den oben beschriebenen Einwirkungen ausgesetzt, so mufste, Falls ein Benzoylstoff vorhanden war, dieser seine Anwesenheit durch das Auftreten von Benzoësäure oder Bittermandelöl verrathen. Nachdem die hauptsächlichsten Wiesengräser und Futterkräuter gesammelt und sortirt waren, mufste vor allen Dingen nachgewiesen werden, ob diese Gräser zu der vorzunehmenden Untersuchung tauglich seien, ob eine Kuh nach dem Genusse derselben überhaupt Hippursäure ausscheide.

Der Harn einer mit Gras und Heu gefütterten Kuh, der 24 Stunden lang aufgefangen wurde, betrug 5080 CC. In 1000 CC. desselben waren 9,5 Grm. Hippursäure enthalten (unrein gewogen). Die Kuh schied also in 24 Stunden über 50 Grm. Hippursäure aus. Dieselbe Kuh wurde nun 4 Tage lang mit dem Heu der gewählten Futterkräuter und Gräser gefüttert und schied darnach in den letzten 24 Stunden eine Menge von 4400 CC. Harn aus. In 1000 CC. dieses Harns fanden sich 12,2 Grm. Hippursäure. Der Hippursäuregehalt des Harns hatte sich also mit dem anderen Futter nur unwesentlich verändert und konnte somit das gewonnene Heu ohne Bedenken zur Untersuchung verwendet werden.

Sämmtliche Kräuter, bis auf Anthoxanthum und Holcus, wurden zuerst auf Benzoësäure geprüft, und zwar die verschiedenen Arten derselben Gattung gemeinschaftlich; aber weder aus dem Auszuge mit Kalkwasser, noch aus dem alkoholischen Extracte der Gräser konnte ein benzoësaures Salz oder freie Benzoësäure erhalten werden.

Bei der Prüfung von Anthoxanthum und Holcus schien es nothwendig, festzustellen, ob in diesen Pflanzen nur Cumarin, oder nur Benzoësäure, oder beide Körper zusammen

enthalten seien, und ergab die Untersuchung, dafs beide Pflanzen Cumarin, nicht aber Benzoësäure enthalten; die Annahme, es bilde sich die Hippursäure aus der in diesen Gräsern enthaltenen Benzoësäure, fällt damit weg.

Nun war zu entscheiden, ob das Cumarin im Stande sei, durch seinen Eintritt in den Organismus die Ausscheidung der Hippursäure zu bewirken; vielfache Beobachtungen und Untersuchungen lehrten aber, dafs dieses nicht der Fall sei, vielmehr das Cumarin unverändert durch den Organismus hindurch gehe.

Bei den Versuchen über das Verhalten des Cumarins im Organismus war es nothwendig, mit Sicherheit die An- oder Abwesenheit kleiner Mengen von Hippursäure im Harn darzuthun. Die hierbei angewandte Methode weicht in einer Beziehung von der von Lehmann angegebenen ab, nach welcher der alkoholische Auszug des eingedampften Harns während seiner Verdunstung mit einer Lösung von Oxalsäure im Ueberschufs versetzt wird. In dieser oxalsauren Flüssigkeit ist der oxalsaure Harnstoff nicht löslich. Wird nun abgedunstet, und mit Aether, der ¼ Alkohol enthält, ausgezogen, so zeigt ein Tropfen des Filtrates auf dem Objectträger verdunstet unter dem Mikroscop schöne prismatische Krystalle mit 2flächiger Endzuspitzung, welche der Hippursäure so frappant gleichen, dafs man weitere Prüfungen leicht unterläfst. Die erhaltenen Krystalle sind aber in vielen Fällen nichts anderes als *Oxalsäure*, welche durchaus nicht schwer in Aetheralkohol löslich ist, während der oxalsaure Harnstoff nicht aufgenommen wird. Um die aufgelöste Oxalsäure zu entfernen, lag es sehr nahe, den bei der Verdunstung des Aetherauszuges erhaltenen Rückstand nochmals mit Kalk zu behandeln, wodurch man seinen Zweck vollständig erreicht, wenn man die vom ausgeschiedenen Kalk abfiltrirte Flüssigkeit einengt und mit Salzsäure versetzt.

Der folgende zweite Theil der Untersuchung enthält die Prüfung auf Benzoylkörper.

Bei der Prüfung auf diese Stoffe wurde die schon oben erwähnte Methode befolgt. Die Extracte wurden mit den dort angegebenen Zersetzungsmitteln behandelt und die erhaltenen Producte immer nur auf Benzoësäure oder Bittermandelöl geprüft, weil alle Benzoylkörper unter der Einwirkung der angewandten Agentien diese Stoffe liefern.

Die gewählten Gräser und Kräuter wurden mit Wasser macerirt und alsdann destillirt, der Rückstand mit einer Emulsion geschälter süfser Mandeln versetzt, während einer Nacht damit in Berührung gelassen und abermals destillirt.

Weder in dem ersten noch in dem zweiten Destillate konnte Bittermandelöl nachgewiesen werden. Somit war die Abwesenheit des präformirten Bittermandelöls wie die des Amygdalins in den untersuchten Vegetabilien dargethan.

Die durch den Aetherauszug der Pflanzen veranlafsten Versuche über das Verhalten des Chlorophylls im Organismus ergaben, dafs der Gehalt der Vegetabilien an Chlorophyll die Ausscheidung der Hippursäure nicht bedingt. Diese Versuche mit dem Chlorophyll waren defshalb besonders angezeigt, weil durch die Verwandtschaft desselben mit dem Indigo eine, wenn auch entfernte Beziehung zur Benzoylreihe denkbar ist.

Die Behandlung der Pflanzen mit Aether wurde nicht bei allen Arten wiederholt, da man bei den Extractionen mit Alkohol ganz dieselben Stoffe in Lösung erhielt. Durch Aether allein wird nur Blattgrün in Gesellschaft mit einem wachsartigen Körper erhalten.

Die Pflanzen wurden nun, jede Gattung für sich, zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser völlig erschöpft und von den erhaltenen alkoholischen wie wässerigen Extracten jedesmal 2 bis 4 Unzen zu den folgenden Behandlungen verwendet:

1. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.
2. Mit Braunstein und Schwefelsäure.
3. Mit verdünnter Salpetersäure.
4. Mit verdünnter Salzsäure.
5. Mit Aetzbaryt.

Die verschiedenen Benzoylkörper werden durch eine oder mehrere der angegebenen Agentien zersetzt, und es treten als Producte jedesmal Benzoësäure und Bittermandelöl zusammen, oder nur einer dieser beiden Körper auf.

Es ist *bei keinem* der angestellten Versuche gelungen, den Nachweis der Bildung von Bittermandelöl oder Benzoësäure zu liefern. Damit ist nicht gesagt, dafs diese Stoffe in keinem Falle aufgetreten seien, vielmehr mufs geradezu behauptet werden, dafs sie bei der Behandlung mit Chromsäure sowohl, wie bei der Oxydation mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure wirklich aufgetreten sind, da die alkoholischen und die wässerigen Auszüge Proteïnsubstanzen enthielten, und diese eben unter oxydirenden Einflüssen neben den erhaltenen fetten Säuren auch jene oben genannten Stoffe liefern.

Jedoch konnte der Nachweis geringer Mengen von Benzoësäure oder Bittermandelöl eben wegen der möglichen Ableitung aus den Proteïnkörpern für die Frage nicht entscheidend sein. War dagegen ein eigenthümlicher, wirklicher Benzoylstoff vorhanden, so mufste er bei seiner Zersetzung durch das Auftreten deutlicher Mengen jener, für ihn so characteristischen Zersetzungsproducte seine Anwesenheit kund geben.

Die aus diesen Untersuchungen folgenden Resultate können dahin formulirt werden, dafs

1) in den untersuchten Vegetabilien, nach deren Genufs eine Kuh reichlich Hippursäure ausschied, keine Benzoësäure enthalten ist,

2) dafs dieselben keinen Benzoylkörper enthalten, der sich etwa im Organismus spalten, Benzoësäure oder Bittermandelöl ausgeben und so die Ausscheidung von Hippursäure bewirken könne,

3) dafs das früher für Benzoësäure gehaltene Cumarin, wie auch

4) das Chlorophyll, welches mit der Benzoylreihe verwandt gedacht werden kann, unverändert durch den Organismus hindurch gehen.

In Betreff der allgemeinen Resultate wie überhaupt aller ausführlicheren Angaben verweisen wir auf die oben genannte Originalabhandlung.

Ueber die Dampfdichte einiger unorganischer Verbindungen;

von *H. Sainte-Claire Deville* und *L. Troost.**)

Die Bestimmung der Dampfdichte nach dem Dumas'schen Verfahren läfst sich mit grofser Leichtigkeit ausführen, wenn die zu untersuchenden Körper so flüchtig sind, dafs man ein Oelbad und ein Glasgefäfs anwenden kann. Die Operation ist dann so einfach und so rasch auszuführen, dafs sie in allen Laboratorien, wo Untersuchungen über organische Verbindungen angestellt werden, fast täglich in Anwendung kommt. Anders ist es mit der Benutzung dieses Verfahrens für die Bestimmung der Dampfdichte unorgani-

*) Compt. rend. XLV, 821.

scher Verbindungen, deren Siedepunkt meistens sehr hoch liegt und die sich in Folge dessen nur selten in einem Oelbad verflüchtigen lassen, manchmal überhaupt in einem Glasgefäfse nicht verflüchtigt werden können, da das Glas schon bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur schmilzt oder mindestens erweicht. Bei den Untersuchungen über ein allgemeines und selbst für ziemlich schwerflüchtige Substanzen anwendbares Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte, mit welchen wir eben beschäftigt sind, mufsten wir uns nach einander mit zwei Fragen beschäftigen : die eine betreffend die Art des Bades, welches zur Zuführung der Wärme dient, und die andere betreffend die Substanz des Gefäfses, in welchem man die Umwandlung des zu untersuchenden Körpers in Dampf vor sich gehen läfst.

Eine grofse Zahl von Versuchen, die wir mit verschiedenen, bei verhältnifsmäfsig niedrigen Temperaturen siedenden Flüssigkeiten angestellt haben, überzeugte uns, dafs man sich durch die Verdampfung derselben sehr leicht constante Temperaturen verschaffen kann, wie in dem Dampfstrom befindliche Luftthermometer es nachweisen, freilich nur dann, wenn man den Einfluſs der Hitze der Wärmequelle und den der umgebenden Luft ausschliefst. Die Einrichtung, welche wir unserem Apparate gaben, schliefst diese Fehlerquellen vollständig aus. Die zu verdampfenden Substanzen, welche uns zu Versuchen der Art, wobei noch Glasgefäfse in Anwendung kommen, am besten geeignet schienen, sind das Quecksilber, welches nach Regnault's Bestimmung bei 350° siedet, und der Schwefel, dessen Siedepunkt nach Dumas bei 440° liegt. Im Uebrigen ist der Apparat derselbe, mag die eine oder die andere dieser Substanzen angewendet werden. Er besteht aus einer nahe am Halse abgesägten Quecksilberflasche, so dafs diese einen nur unten geschlos-

senen Cylinder darstellt*). In dem Innern desselben befinden sich zwei mit Löchern versehene Ringe, zwischen welchen der Glasballon, etwa 6 bis 8 Centimeter hoch über dem Boden der Quecksilberflasche, festgehalten wird. Kleine cylindrisch gebogene Bleche, welche parallel den Wandungen des Cylinders im Innern desselben angebracht sind, bilden rings um den innersten Raum desselben noch einmal besondere Dampfschichten, die allen Einfluss der äufseren Wärmequelle oder auch der umgebenden Luft abschneiden. Der obere Theil des Apparats ist durch eine Platte von Gufseisen mit zwei Löchern verschlossen, durch deren eines der dünn ausgezogene Hals des Glasballons und durch deren anderes die Röhre eines Luftthermometers hindurchgeht, welches letztere nicht graduirt zu sein braucht, da es nur anzeigen soll, ob die Temperatur im Innern des Gefäfses überhaupt constant ist**). Ein eisernes Rohr von 2 Centimeter Durchmesser ist möglichst hoch oben in die Quecksilberflasche eingeschraubt, so dafs zwischen seiner Mündung und der Stelle, wo der Ballon sich zu dem Hals verengt, mindestens ein Abstand von 8 Centimeter in verticaler Richtung da ist. Ist der Schwefel die Substanz, in deren Dampf man den Glasballon erhitzt, so läfst man zweckmäfsig den Apparat mit einem noch weiteren Rohre endigen, das an das erstere befestigt ist und in welchem sich der Schwefeldampf ver-

*) Der Schwefel greift die eisernen Gefäfse nicht an; nur die Ringe überziehen sich mit einer Art gelben Hammerschlags, der dem Magnetkies ähnlich ist und die Zusammensetzung Fe_2S_4 hat. W. Wertheim's Analysen und Ansichten, wonach der Magnetkies Fe_2S_4 ist, finden hierin eine weitere Stütze.

**) Bei den von uns zuletzt angestellten Versuchen haben wir dieses Thermometer ganz weggelassen, da es bei den vorhergehenden Versuchen, wenn diese gut geführt waren, keine Schwankungen der Temperatur angezeigt hatte.

dichten kann und der flüssige Schwefel in der Art erkaltet, dafs er aus dem Rohr ausfliefst ohne sich zu entzünden. Die Operation mit diesem Apparat ist leicht auszuführen; in einer ausführlicheren Abhandlung werden wir alle Einzelheiten beschreiben, auf welche hier einzugehen zu weitläufig sein würde. Im Allgemeinen verdampfen wir 1 Kilogramm Schwefel und 1 bis 2 Kilogramm Quecksilber. Die Beendigung des Versuchs giebt sich dadurch zu erkennen, dafs aus der Spitze des Ballons, welche mittelst einer glühenden Kohle heifs gehalten wird, kein Dampf mehr ausströmt.

Wir theilen hier einige Dampfdichten mit, die nach diesem Verfahren bestimmt wurden.

Für reines *Chloraluminium*, das sich leicht verflüchtigen läfst, wobei nur ein ganz unerheblicher Rückstand bleibt, fanden wir folgende Zahlen für die Dampfdichte, welche für die Formel Al_2Cl_3 einer Condensation auf 2 Volume entsprechen:

Im Quecksilberdampf, bei 350°:

$$\left.\begin{matrix}9{,}38\\9{,}32\end{matrix}\right\}, \text{ im Mittel } 9{,}35;$$

im Schwefeldampf, bei 440°*):

$$\left.\begin{matrix}9{,}34\\9{,}33\\9{,}37\end{matrix}\right\}, \text{ im Mittel } 9{,}34.$$

Die berechnete Dampfdichte ist = 9,31.

Die Dampfdichte des *Eisenchlorids* entspricht für die Formel Fe_2Cl_3 gleichfalls einer Condensation auf 2 Volume; sie wurde gefunden:

im Schwefeldampf bei 440°:

---

*) Wir nehmen diesen Siedepunkt des Schwefels an, wie ihn Dumas bestimmte. Nach unseren Versuchen läge derselbe etwas höher, was indefs für die Berechnung der Dampfdichte-Bestimmungen von keinem irgend erheblichen Belang ist.

$$\left.\begin{matrix}11{,}42\\11{,}37\end{matrix}\right\}, \text{ im Mittel } 11{,}39;$$

die berechnete Dampfdichte ist = 11,25.

Das bei dieser Operation in dem Ballon bleibende Eisenchlorid krystallisirt in grofsen hexagonalen Tafeln, die im durchgelassenen Lichte eine sehr reiche granatrothe Farbe, im zurückgeworfenen Lichte eine cantharidengrüne Farbe zeigen. Das Chloraluminium scheint in ähnlichen Formen zu krystallisiren und zeigt aufserdem Pyramidenflächen, deren Auftreten und Vertheilung sie dem rhomboëdrischen Systeme zuweist; auch es ist eine sehr schöne Verbindung, deren Krystalle ganz durchsichtig und farblos sind.

Wir haben auch mit dem *Quecksilberchlorür* Versuche angestellt, obgleich die Dampfdichte dieser Verbindung schon von Mitscherlich bestimmt worden war, da wir gerade in diesem Umstand eine nicht aufser Acht zu lassende Controle für die Brauchbarkeit unseres Verfahrens sehen mufsten. Wir fanden die Dampfdichte des Quecksilberchlorürs = 8,21, statt 8,15, welche Zahl sich für die Formel Hg_2Cl und eine Condensation auf 4 Volume berechnet; Mitscherlich hatte dafür 8,35 gefunden.

Wir theilen hier noch ein ganz merkwürdiges Beispiel dafür mit, welche Schlufsfolgerungen sich aus den Dampfdichten auf die Analogie von Verbindungen und somit auf die denselben beizulegenden Formeln ziehen lassen. Der Fall betrifft das *Chlorzirkonium*, für welches wir, durch Verdampfen desselben im Schwefeldampf, für die Dampfdichte fanden:

$$\left.\begin{matrix}8{,}10\\8{,}21\end{matrix}\right\}, \text{ im Mittel } 8{,}15.$$

Die jetzt für das Chlorzirkonium meistens angenommene Formel ist $ZrCl_3$, mit dem Aequivalentgewicht 174,5. Da die Dampfdichten nach Gay-Lussac's Gesetz stets durch Zah-

len ausgedrückt sind, die den Aequivalentgewichten genau proportional sind, oder durch Multipla von solchen Zahlen nach $\frac{1}{2}$ oder 2 oder ähnlichen einfachen Verhältnissen, so müfste das Product aus jenem Aequivalentgewicht (174,5) in das spec. Gewicht des Wasserstoffgases (0,0692) = 12 nach der gewöhnlichen Regel der durch den Versuch gefundenen Dampfdichte entweder gleich sein, oder doppelt oder halb so grofs; es ist aber $\frac{1}{4}$mal so grofs. Dieselbe Bemerkung gilt für das Chlorsilicium, so dafs, um mit den gewöhnlichen Regeln übereinstimmende Condensationen zu erhalten, man schreiben mufs die Formel:

des Chlorsiliciums $SiCl_2$ entspr. 2 Vol. (wo Si = $\frac{1}{2}$ 22),

des Chlorzirkoniums $ZrCl_2$ „ 2 „ (wo Zr = $\frac{1}{2}$ 68);

nach welcher Formel sich die theoretische Dampfdichte des Chlorzirkoniums zu 8,02 berechnet (gefunden wurde 8,15). Dieses Resultat dient der Ansicht derjenigen Chemiker zur Unterstützung, welche mit Berzelius und Dumas das Silicium und das Zirkonium in dieselbe Gruppe von Elementen zu stellen geneigt sind.

Wir können die Aufgabe, Dampfdichten bei den constanten Temperaturen zu bestimmen wie sie durch das Verdampfen von siedendem Quecksilber oder Schwefel hervorgebracht werden, als in der practischsten und leichtest auszuführenden Weise gelöst betrachten; wir dürfen es den Chemikern, die organische Substanzen zu untersuchen haben, welche Hitzegraden von 350 oder selbst 440° widerstehen, anempfehlen, in der von uns befolgten Weise zu operiren, wobei sich eine grofse Sicherheit für den Arbeitenden, eine beträchtliche Zeitersparnifs, die Anwendung von Apparaten, die man leicht mit Gas heizen, und schliefslich noch der Vortheil ergiebt, dafs man die seit Cahours' Untersuchungen so wohl bekannten Unregelmäfsigkeiten in den Dampfdichten nicht zu befürchten hat, wenn man bei Temperaturen arbeitet,

die so hoch über den Siedepunkten der betreffenden Substanzen liegen.

In einer späteren Mittheilung werden wir die Resultate von Versuchen mittheilen, mit welchen wir jetzt beschäftigt sind, und wobei wir als Erwärmungsmittel den Zinkdampf, als Gefäfse aber Ballons von Porcellan benutzen, deren Hals in eine hinlänglich feine Spitze ausläuft, dafs man sie in einem Augenblick mittelst des Knallgasgebläses zuschmelzen kann.

Ueber die Anwendung der indirecten Bestimmungsmethode in der Analyse;

von Dr. *Hugo Schiff*,
Privatdocent in Bern.

Als eine indirecte Bestimmungsmethode verdiente eigentlich jede Methode bezeichnet zu werden, bei der die zu bestimmende Substanz nicht als solche, sondern in irgend einer Verbindung von stöchiometrisch bekannter Zusammensetzung gewogen wird, aus welch' letzterer man die Menge der ersteren erst durch Berechnung findet. In der analytischen Chemie bezeichnet man indessen als directe Analyse diejenige, bei welcher man eine Trennung der verschiedenen Bestandtheile wirklich ausgeführt, gleichviel ob die zu bestimmende Substanz als solche, oder in einer Verbindung gewogen wird, und unterscheidet hiervon die Methode der indirecten Bestimmung, bei welcher eine solche Trennung nicht stattfindet, wobei vielmehr aus anderen Umständen, die mit der Menge der zu bestimmenden Substanzen in genauer

Beziehung stehen, die Quantität der einzelnen Bestandtheile erschlossen wird.

Eine gewöhnliche Methode indirecter Analyse ist diejenige der Bestimmung zweier Bestandtheile, welche mit einem dritten Verbindungen von stöchiometrisch bekannter Zusammensetzung bilden, durch Ermittelung der Menge eben dieses dritten gemeinschaftlichen Bestandtheils, welche in irgend einem speciellen Fall vorhanden ist. So ermitteln wir beispielsweise in einem Gemenge von Chlorbaryum und Chlorstrontium die Menge des darin enthaltenen Baryums und Strontiums durch Bestimmung der Gesammtmenge des mit denselben verbundenen Chlors; in Gemischen von Soda und Potasche bestimmen wir die Quantität eines jeden Bestandtheils aus der Menge der ihnen gemeinschaftlichen Kohlensäure u. s. w.

Da wir bei der weiter unten zu besprechenden indirecten Bestimmungsmethode von der zur Berechnung der Resultate einer indirecten Analyse obiger Art aufgestellten Formel ausgehen, so mag deren Entwickelung hier kurz folgen:

Wenn wir G Gewichtstheile eines Gemisches zweier Substanzen A und B vor uns haben, so ergiebt sich hieraus die Gleichung $A + B = G$ oder $A = G - B$.

Sind nun in diesen G Gewichtstheilen P Theile eines gemeinschaftlichen Bestandtheils vorhanden und enthält ein Theil A x Theile und ein Theil B y Theile desselben, so erhalten wir hierdurch als andere Gleichung:

$$x A + y B = P.$$

Substituiren wir hierin den oben für A gefundenen Werth, so bekommen wir:

$$x G - x B + y B = P, \text{ oder}$$
$$(y - x) B = P - x G,$$

woraus wir für B, den einen der in unserem Gemenge G enthaltenen Bestandtheile, den Werth:

$$B = \frac{P - x\,G}{y - x} \text{ erhalten.}$$

Die Menge des anderen Bestandtheils finden wir aus der Differenz.

Die Quantität P des gemeinschaftlichen Bestandtheils wird nun gewöhnlich durch eine der üblichen analytischen Methoden bestimmt; derselbe kann jedoch auch wiederum durch eine indirecte Bestimmung festgestellt werden, und zwar in *dem* Falle, wenn der gemeinschaftliche Bestandtheil in einer flüchtigen Säure besteht, welche durch eine stärkere flüchtige Säure ausgetrieben werden kann, wobei indessen zu beachten ist, dafs die durch Eintritt der zweiten Säure gebildeten Verbindungen die zu einer quantitativen Bestimmung nothwendigen Eigenschaften besitzen müssen.

Haben wir nämlich in unserem Gemenge eine Säure, welche sich in bestimmter Proportion, etwa Aequivalent gegen Aequivalent, gegen eine stärkere Säure austauschen läfst, so wird bei diesem Austausch für je eine gewisse Menge, ein Aequivalent, der bei der ersten Wägung (bei Bestimmung von G) mit den Metallen verbundenen Säure, eine durch die betreffenden Mischungsgewichte bestimmbare Zunahme oder Abnahme des Gewichts erfolgen, welche uns in den Stand setzt, die Menge der zuerst vorhanden gewesenen Säure zu berechnen.

Setzen wir nun diese Zunahme oder Abnahme für ein Aequivalentgewicht Q der zuerst anwesenden Säure = d, und ist die in irgend einem speciellen Fall durch die Umwandlung bewirkte Differenz = t, so erhalten wir die Proportion :

d : Q = t : P (der Menge der Säure im zuerst gewogenen Gemenge), also $P = \frac{Qt}{d}$.

Substituiren wir diesen Werth in die oben entwickelte Formel :

$$B = \frac{P - x\,G}{y - x},$$

so erhalten wir die neue Gleichung :

$$B = \frac{\frac{Qt}{d} - x\,G}{y - x}.$$

Da uns die Werthe von Q, d, x und y durch die betreffenden Aequivalentgewichte gegeben sind, so haben wir zur Auflösung dieser Gleichung nur die Werthe von G und von $G \pm t$ durch zwei Wägungen zu ermitteln. — Wollen wir die in der Menge B unserer Verbindung enthaltene Quantität Metall erfahren, so haben wir unsere Gleichung, da in einem Theil der Verbindung y Theile Säurebestandtheile enthalten sind, noch mit $(1 - y)$ zu multipliciren.

Untersuchen wir nun, bei welchen Metallen die Bestimmungsmethode in Anwendung gebracht werden kann und welche Art der Umwandlung für jedes einzelne Metall am passendsten erscheint. — Die Säuren, welche hier in Betracht kommen können, sind die Kohlensäure, die Salpetersäure, die Salzsäure und die Schwefelsäure; hierfür ergeben sich folgende Combinationen :

1) Umwandlung der Carbonate in Nitrate, Chloride oder Sulfate;
2) der Nitrate in Chloride oder Sulfate;
3) der Chloride in Sulfate.

Im Allgemeinen ist nun diese Bestimmungsmethode nicht anwendbar bei den schweren Metallen, da fast sämmtliche Carbonate, Nitrate, Chloride und Sulfate derselben schon bei mäfsiger Erhitzung eine Veränderung erleiden, also die zur quantitativen Bestimmung nöthige Eigenschaft der Unveränderlichkeit nicht besitzen. Auch den Verbindungen des

Aluminiums und Magnesiums mit diesen Säuren (mit Ausnahme des Magnesiumsulfats) geht diese Eigenschaft ab, und wir können also auch diese aus dem Bereiche unserer Betrachtungen ausschliefsen, und beschäftigen uns daher im folgenden nur mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden :

Kalium, Natrium, Baryum, Strontium und Calcium.

Von dem seltener vorkommenden Lithium, bei welchem übrigens die gleichen Verhältnisse wie bei Kalium und Natrium statthaben, können wir Umgang nehmen.

Haben wir bei der ersten Wägung ein Gemenge von Carbonaten, so kann eine Umwandlung in Nitrate nur stattfinden bei Kalium und Natrium.

Umwandlung der Carbonate in Chloride kann stattfinden bei Kalium, Natrium, Baryum und Strontium, nicht aber bei Calcium, da das Chlorcalcium sich beim Glühen verändert.

Die Umwandlung der Carbonate in Sulfate ist bei sämmtlichen fünf Metallen anwendbar.

Umwandlung der Nitrate in Chloride und Sulfate kann wiederum nur bei Kalium und Natrium stattfinden.

Umwandlung der Chloride in Sulfate ist aus dem oben angegebenen Grunde bei Calcium nicht in Anwendung zu bringen.

Für jede Art der Umwandlung läfst sich nun der Werth $\frac{Q}{d}$ unserer Formel aus den Mischungsgewichten berechnen, und ich stelle im Folgenden die Mischungsgewichte zusammen, welche den späteren Berechnungen zu Grunde liegen. Die von den betreffenden Autoren festgestellten Aequivalente des Baryums, Natriums und Strontiums, bei deren Ableitung die Aequivalente des Silbers und des Chlors in Anwendung gebracht wurden, haben durch die von Berzelius angebrachte Correction des Silber- und des Chloräquivalents eine

Veränderung erfahren, welche ich hier in Rechnung gebracht habe. Wir haben nun folgende Data :

für	Sauerstoff	O	= 16.	
	Wasserstoff	H	= 1	(Dumas).
	Kohlenstoff	C	= 12	(Dumas, Erdmann und Marchand).
	Stickstoff	N	= 14	(Marignac).
	Chlor	Cl	= 35,46	(Marignac).
	Schwefel	S	= 32	(Erdmann und Marchand).
	Kalium	Ka	= 39,11	(Marignac).
	Natrium	Na	= 23	(Pelouze).
	Baryum	Ba	= 68,59	(Marignac).
	Strontium	Sr	= 43,67	(Stromeyer).
	Calcium	Ca	= 20	(Erdmann und Marchand).

Vermittelst dieser Aequivalente berechnen wir nun die Werthe $\frac{Q}{d}$ für die einzelnen Fälle der Umwandlung.

1) Chloride 2 MCl in Sulfate M_2SO_4.

Hier werden 70,92 Säurebestandtheile der Chloride umgewandelt in 96 Säurebestandtheile der Sulfate; die Differenz d beträgt also 25,08 und es ist :

$$\frac{Q}{d} = \frac{70,92}{25,08} = 2,6277. \qquad \text{Log.} = 0,45143.$$

2) Carbonate M_2CO_3 in Chloride 2 MCl :

$$\frac{Q}{d} = \frac{60}{10,92} = 5,4945. \qquad \text{Log.} = 0,73993.$$

3) Carbonate M_2CO_3 in Sulfate M_2SO_4 :

$$\frac{Q}{d} = \frac{60}{36} = 1,6666. \qquad \text{Log.} = 0,22185.$$

4) Carbonate M_2CO_3 in Nitrate 2 MNO_3 :

$$\frac{Q}{d} = \frac{60}{64} = 0,9375. \qquad \text{Log.} = 0,97197-1.$$

5) Nitrate MNO_3 in Chloride MCl :

$$\frac{Q}{d} = \frac{62}{26,54} = 2,3361. \qquad \text{Log.} = 0,36849.$$

6) Nitrate 2 MNO_3 in Sulfate M_2SO_4 :

$$\frac{Q}{d} = \frac{124}{28} = 4{,}4286. \qquad \text{Log.} = 0{,}64627.$$

Für die Werthe von x und y, sowie von 1 — x und 1 — y, für den Gehalt nämlich an Säurebestandtheil und Metall in jedem der betreffenden Salze, habe ich die nachstehende Tabelle berechnet :

1	Theil	KCl	enthält	0,4755	Cl	und 0,5245 K
1	»	NaCl	»	0,6066	»	» 0,3934 Na
1	»	BaCl	»	0,3408	»	» 0,6592 Ba
1	»	SrCl	»	0,4481	»	» 0,5519 Sr
1	»	K_2CO_3	»	0,4341	CO_3	» 0,5659 K_2
1	»	Na_2CO_3	»	0,5660	»	» 0,4340 Na_2
1	»	Ba_2CO_3	»	0,3043	»	» 0,6957 Ba_2
1	»	Sr_2CO_3	»	0,4072	»	» 0,5928 Sr_2
1	»	Ca_2CO_3	»	0,6000	»	» 0,4000 Ca_2
1	»	KNO_3	»	0,6132	NO_3	» 0,3868 K
1	»	$NaNO_3$	»	0,7294	»	» 0,2706 Na.

Nachdem ich nun in dem Vorhergehenden die nöthigen Entwickelungen gegeben habe, gehe ich über zur Aufstellung der Formeln für den einzelnen Fall der quantitativen Bestimmung; ich führe zugleich die Erfahrungen an, welche ich bei den ausgeführten Controlbestimmungen gemacht habe und füge endlich die Resultate einiger Analysen bei.

I. *Bestimmung von Kalium und Natrium.*

1) Durch Umwandlung der Chloride in Sulfate.

Der oben entwickelten Formel zufolge ist die Menge des Chlornatriums :

$$\text{NaCl} = \frac{2{,}8277\ t - 0{,}4755\ G}{0{,}6066 - 0{,}4755}$$

$$= 21{,}5690\,t - 3{,}6270\ G.$$

Hieraus finden wir die Menge des Chlorkaliums :

$$\text{KCl} = G - (21{,}5690\ t - 3{,}6270\ G)$$

$$= 4{,}6270\ G - 21{,}5690\ t.$$

Durch Multiplication des für NaCl gefundenen Werthes mit 0,3934 erhalten wir die Menge des Natriums :

$$Na = 8{,}4852\ t - 1{,}4269\ G,$$

und auf ähnliche Weise die Menge des Kaliums :

$$Ka = 2{,}4269\ G - 11{,}3129\ t.$$

Letztere Formel können wir auch auf folgende Weise ableiten. Die Menge des Kaliums ist gleich dem Anfangsgewicht, weniger der Gesammtmenge des Chlors und weniger der Menge des Natriums, oder :

$$Ka = G - 2{,}8277\ t - (8{,}4852\ t - 1{,}4269\ G)$$
$$= 2{,}4269\ G - 11{,}3129\ t.$$

Wie wir sehen, stehen die Formeln zur Berechnung der beiden näheren Bestandtheile des Gemenges in einem sehr einfachen Zusammenhang und lassen sich ohne weitere Rechnung von einander ableiten. Man hat nämlich nur die Zeichen umzukehren und 1 G zu addiren oder abzuziehen. Ich werde daher fernerhin nur für den einen Gemengtheil die Formel angeben.

Bei der Umwandlung in Sulfat hat man zu beachten, dafs durch Eindampfen mit überschüssiger Schwefelsäure ein saures Salz erhalten wird, welches man durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat in neutrales Salz überzuführen hat.

Ich gebe hier eine Analyse eines Gemenges von Chlorkalium und Chlornatrium :

Angewandtes Chlornatrium	0,746	
„ Chlorkalium	0,268	
	$G =$	1,014
Erhaltene Menge der Sulfate	1,219	
	$t =$	0,205.

Diefs giebt folgendes Resultat :

Kalium angewandt	0,141	berechnet	0,141
Natrium „	0,293	„	0,292.

Ich vergleiche nicht die Mengen der Chloralkalien, sondern diejenigen der Metalle selbst, weil in den meisten Analysen gerade diese letzteren Werthe gesucht werden, um sie anderweitig zu benutzen, und es daher am meisten interessirt, hier die Fehlergröfse kennen zu lernen.

2) Durch Umwandlung der Carbonate in Chloride.

Zur Berechnung der Resultate haben wir die Formeln :

$Na_2CO_3 = 41{,}6570\ t - 3{,}2911\ G$
$Na_2 = 18{,}0791\ t - 1{,}4284\ G$
$Ka_2 = 2{,}4284\ G - 23{,}5736\ t.$

Die folgenden zwei Analysen :

	I.	II.
Angewandtes Natriumcarbonat	0,247	0,135
„ Kaliumcarbonat	0,182	0,359
G =	0,429	0,694
Gewichte der Chloride . .	0,469	0,752
t =	0,040	0,058

geben nachstehende Resultate :

	I.	II.		I.	II.
Kalium angewandt	0,103	0,316	berechnet	0,100	0,318
Natrium „	0,107	0,059	„	0,110	0,058.

In Betreff des Fehlers, der vielleicht durch die hygroscopische Eigenschaft des Kaliumcarbonats entstehen könnte, habe ich eine Bestimmung vorgenommen und gefunden, dafs 0,655 Grm. durchgeglühter Substanz nach einer halben Stunde noch nicht merklich an Gewicht zugenommen hatten.

3) Durch Umwandlung der Carbonate in Sulfate.

Hierfür erhalten wir folgende Formeln :

$Na_2CO_3 = 12{,}6360\ t - 3{,}2911\ G$
$Na_2 = 5{,}4840\ t - 1{,}4284\ G$
$Ka_2 = 2{,}4284\ G - 7{,}1507\ t.$

Zu einer Analyse wurde genommen :

Natriumcarbonat	0,513
Kaliumcarbonat	0,340
G =	0,853
Erhaltene Sulfate	1,116
t =	0,263

Kalium angewandt	0,192	berechnet	0,191
Natrium „	0,223	„	0,224.

4) Durch Umwandlung der Carbonate in Nitrate.

Die hier anzuwendenden Formeln sind :

$Na_2CO_3 = 7{,}1076\ t - 3{,}2911\ G$

$Na_2 = 3{,}0847\ t - 1{,}4284\ G$

$Ka_2 = 2{,}4284\ G - 4{,}0222\ t.$

Die bei Anwendung von :

Natriumcarbonat	0,703
Kaliumcarbonat	0,223
G =	0,926
erhaltene Nitratmenge betrug	1,454
t =	0,528.

Kalium angewandt	0,126	berechnet	0,125
Natrium „	0,305	„	0,306.

5) Durch Umwandlung der Nitrate in Chloride.

Formeln zur Berechnung der Resultate :

$NaNO_3 = 20{,}1038\ t - 5{,}2770\ G$

$Na = 5{,}4401\ t - 1{,}4280\ G$

$Ka = 2{,}4280\ G - 7{,}7762\ t.$

Angewandtes Natriumnitrat	0,052
„ Kaliumnitrat	0,323
G =	0,375
Menge der Chloride . . .	0,274
t =	0,101.

Kalium angewandt	0,125	berechnet	0,125
Natrium „	0,014	„	0,014.

6) Durch Umwandlung der Nitrate in Sulfate.

Hierfür erhalten wir die Formeln :

$NaNO_3 = 38{,}1118\ t - 5{,}2770\ G$

$Na = 10{,}3131\ t - 1{,}4280\ G$

$Ka = 2{,}4280\ G - 14{,}7417\ t.$

Ich lasse hier die Analyse eines Gemenges von Kali- und Natronsalpeter folgen.

Angewandtes Natriumnitrat	0,116
„ Kaliumnitrat	0,399
G =	0,515
Menge der Sulfate . . .	0,441
t =	0,074.

Diefs giebt folgendes Resultat :

Kalium angewandt	0,155	berechnet	0,159
Natrium „	0,031	„	0,029.

Vor der Wägung der Nitrate wurden dieselben immer bis zum klaren Flufs erhitzt. Die Sulfate wurden so lange unter erneutem Zusatz von Ammoniumcarbonat erhitzt, bis das Gewicht constant blieb.

II. *Bestimmung von Baryum und Strontium.*

1) Durch Umwandlung der Chloride in Sulfate :

$SrCl = 26{,}3529\ t - 3{,}1761\ G$

$Sr = 14{,}5443\ t - 1{,}7529\ G$

$Ba = 2{,}7529\ G - 17{,}3720\ t.$

2) Durch Umwandlung der Carbonate in Chloride :

$Sr_2CO_3 = 53{,}3962\ t - 2{,}9572\ G$

$Sr_2 = 31{,}6535\ t - 1{,}7530\ G$

$Ba_2 = 2{,}7530\ G - 37{,}1480\ t.$

3) Durch Umwandlung der Carbonate in Sulfate :

$Sr_2CO_3 = 16{,}1966\ t - 2{,}9572\ G$

$Sr_2 = 9{,}6015\ t - 1{,}7530\ G$

$Ba_2 = 2{,}7530\ G - 11{,}2681\ t.$

III. *Bestimmung von Strontium und Calcium.*

Durch Umwandlung der Carbonate in Sulfate :

Wir erhalten hierfür die Formeln :

$Ca_2CO_3 = 8{,}6446\ t - 2{,}1120\ G$

$Ca_2 = 3{,}4578\ t - 0{,}8448\ G$

$Sr_2 = 1{,}8448\ G - 5{,}1244\ t.$

VI. *Bestimmung von Baryum und Calcium.*

Durch Umwandlung der Carbonate in Sulfate :

$Ca_2CO_3 = 5{,}6364\ t - 1{,}0291\ G$

$Ca_2 = 2{,}2545\ t - 0{,}4116\ G$

$Ba_2 = 1{,}4116\ G - 3{,}9211\ t.$

Es erfolgt hier die Analyse eines Gemenges von :

Baryumcarbonat		0,255
Calciumcarbonat		0,131
	G =	0,386
Sulfate wurden erhalten . .		0,480
	t =	0,094.

Als Resultat ergiebt sich :

Baryum angewandt	0,177	berechnet	0,176
Calcium „	0,052	„	0,053.

Ich habe in Vorstehendem die Formeln zur Berechnung der am häufigsten vorkommenden Fälle gegeben; bei den seltener vorkommenden Bestimmungen von Alkalimetallen neben Erdmetallen wird man sich die Formel leicht selbst entwickeln können.

Was die Art und Weise der Umwandlung selbst anbelangt, so ist es am natürlichsten, dieselben vermittelst der betreffenden Säuren vorzunehmen, und in diesem Falle habe ich es am besten gefunden, die Säuren im concentrirten Zustande anzuwenden. Diese Methode der Umwandlung hat jedoch den Umstand gegen sich, dafs durch Spritzen bei der

Gasentwickelung leicht ein Verlust herbeigeführt wird. Würde man bei der Umwandlung der Nitrate in Chloride ein Platingefäfs anwenden, so würde dieses durch die sich bildende Salpetersalzsäure angegriffen werden. Zur Umwandlung der Nitrate in Chloride oder Sulfate empfehle ich daher ein einfaches Schmelzen mit Salmiak oder Ammoniumsulfat. Die Umwandlung findet bei Anwendung der gehörigen Menge meist schon bei der ersten Operation vollständig statt. Bei Nitraten sind Platingefäfse jedenfalls zu vermeiden.

Bei Umwandlung der Carbonate und Chloride ist die Umwandlung mittelst Anwendung der Ammoniaksalze, selbst nach zweimaligem Erhitzen mit denselben, immer noch unvollständig, und zwar liegt diefs an dem Umstand, dafs hier — besonders bei Abdampfungsrückständen — eine innige Mischung nicht so gut bewerkstelligt werden kann, wie bei dem leicht schmelzenden Salpeter. Immerhin ist aber anzurathen, zuerst mit den Ammoniaksalzen den gröfsten Theil umzuwandeln und dann die Umwandlung mittelst der Säure zu vollenden. Man hat alsdann eine nur noch sehr schwache Gasentwickelung, und wenn man mit einem nicht zu kleinen schiefliegenden Tiegel mit aufgelegtem Deckel arbeitet, so kann man hier jedem Verlust vorbeugen.

Eine andere und im unglücklichen Falle empfindlichere Fehlerquelle kann aber durch das Wägen bedingt werden. Sämmtliche Fehler der verschiedenen Wägungen summiren sich nämlich auf die Bestimmung von t, der Differenz, und wenn diese Summe auch klein ist, vielleicht nicht einmal ein Milligramm beträgt, so kann diefs doch dadurch sehr empfindlich werden, dafs der Fehler durch den Coëfficienten von t multiplicirt wird, und zwar ist die Gröfse des Fehlers umgekehrt proportional der Menge des Gemisches. Wenn man sich, wie ich, in dem Falle befindet, nicht auf vier Decimalstellen wiegen zu können, so kann der Fehler leicht

einige Procente betragen, wenn man nicht mit der gröfsten Vorsicht arbeitet. Es versteht sich von selbst, dafs man die anzuwendenden Ammoniaksalze und Säuren vorher auf ihre vollständige Flüchtigkeit zu prüfen hat.

Als Erleichterung zur Berechnung der Resultate der Analysen gebe ich nachstehend die Logarithmen der in den obigen Formeln vorkommenden Zahlen; ich habe dabei auch den Coëfficienten von G in den nicht aufgeführten Formeln für den zweiten näheren Bestandtheil berücksichtigt.

Num.	Log.	Num.	Log.
0,4116	0,61448−1	5,1244	0,70964
0,8448	0,92675−1	5,2770	0,72239
1,0291	0,01246	5,4401	0,73561
1,4116	0,14971	5,4840	0,73910
1,4269	0,15439	5,6364	0,75100
1,4280	0,15473	6,2770	0,79775
1,4284	0,15484	7,1076	0,85173
1,7529	0,24375	7,1507	0,85435
1,7530	0,24378	7,7762	0,89077
1,8448	0,26595	8,4852	0,92866
2,0291	0,30730	8,6446	0,93674
2,1120	0,32469	9,6015	0,98234
2,2545	0,35305	10,3131	1,01339
2,4269	0,38505	11,2681	1,05185
2,4280	0,38525	11,3129	1,05357
2,4284	0,38532	12,6360	1,10161
2,7529	0,43979	14,5443	1,16269
2,7530	0,43981	14,7417	1,16855
2,9572	0,47088	16,1966	1,20943
3,0847	0,48921	17,3720	1,23985
3,1120	0,49304	18,0791	1,25718
3,1761	0,50189	20,1038	1,30328
3,2911	0,51734	21,5690	1,33383
3,4578	0,53880	23,5736	1,37243
3,6270	0,55955	26,3529	1,42083
3,9211	0,59341	31,6535	1,50042
3,9572	0,59739	37,1480	1,56994
4,0222	0,60446	38,1118	1,58106
4,1761	0,62077	41,6570	1,61969
4,2911	0,63257	53,3962	1,72751
4,6270	0,66530		

Wir haben uns bisher nur mit der Analyse solcher Gemenge beschäftigt, in welchen zwei Metalle mit einer einzigen Säure verbunden waren. Mittelst der indirecten Analyse können wir aber auch bei Gemischen, welche zwei Metalle mit zwei verschiedenen Säuren verbunden enthalten, Quantitätsbestimmungen ohne Fällung und ohne Filtration vornehmen.

Haben wir nämlich ein solches Gemenge und ist die in dem einen Gemengtheil enthaltene Säure austreibbar durch die Säure des anderen Gemengtheils, so ist es das einfachste, diese Operation vorzunehmen. Da der letztere hierdurch keine Veränderung erleidet, so bezieht sich die durch die Umwandlung bewirkte Gewichtsveränderung nur auf den ersteren. Die Gleichung $P = \frac{Q}{d}\,t$ giebt uns die Menge des im umgewandelten Körper befindlich gewesenen Säurebestandtheils. Die Tabelle für die Werthe von x und y giebt uns das Mittel an die Hand, die Quantität des umgewandelten Bestandtheils zu berechnen. Die Differenz ergiebt die Menge des anderen Gemengtheils. Für den umgewandelten Bestandtheil haben wir also die Proportion :

$$x : 1 = \frac{Qt}{d} : A, \text{ oder}$$

$$A = \frac{\frac{Q}{d}\,t}{x} = \log.\ \frac{Q}{d} + \log.\ t + \text{compl. ar. log. } x.$$

Ich lasse hier die Analyse eines mit Kochsalz versetzten Salpeters folgen :

Angewandter Salpeter	0,595
Kochsalz	0.265
	0,860
Gewicht nach dem Glühen mit Salmiak	0,704
	t = 0,156.

Hieraus berechnet sich die Menge des Salpeters zu $\frac{2{,}3361 \times 0{,}156}{0{,}6132} = 0{,}594.$

Ich vergleiche hier die angewandten und berechneten Mengen der näheren Bestandtheile, weil in den meisten derartigen Fällen wohl nur eine Kenntnifs *dieser* Werthe verlangt wird. Nun kann aber auch der Fall vorkommen, dafs eine Umwandlung des einen Gemengtheils aus irgend einem Grunde sich nicht als zweckmäfsig erweist und dafs wir zu einer Umwandlung der *beiden* Bestandtheile unsere Zuflucht nehmen müssen. So können wir z. B. in einem Gemenge von Chlorbaryum und Calciumcarbonat letzteres nicht in Chlorid umwandeln, weil das Chlorcalcium sich nicht zur Gewichtsbestimmung eignet, vielmehr müssen wir beide Bestandtheile umwandeln, und es bleibt uns in diesem Falle nur die Anwendung der Schwefelsäure.

Wir wollen nun wieder den ganz allgemeinen Fall betrachten, dafs ein Gemenge G zweier Substanzen A und B vorliegt. Als erste Gleichung haben wir dann wieder $A + B = G$ oder $A = G - B$.

Ist nun das Gewicht unseres Gemenges nach der Umwandlung $= D$ und wird hierdurch 1 Theil A in $(1 + u)$ Theile und ein Theil B in $(1 + z)$ Theile verwandelt, so bekommen wir hierdurch die zweite Gleichung :

$$(1 + u)\,A + (1 + z)\,B = D, \text{ also}$$
$$A + uA + B + zB = D.$$

Substituiren wir hierin obigen Werth für A, so erhalten wir die neue Gleichung :

$$G - B + uG - uB + B + zB = D, \text{ oder}$$
$$(1 + u)\,G + (z - u)\,B = D, \text{ woraus wir}$$

für den einen Bestandtheil unseres Gemenges die Formel

$$B = \frac{D - (1 + u)\,G}{z - u}$$

erhalten, zu welcher Formel wir auch noch auf folgendem Wege gelangen können.

Ist die durch die Umwandlung bewirkte Gewichtsdifferenz

= t und ist die Differenz für einen Theil A = u, für einen Theil B = z, so haben wir :

$$uA + zB = t, \text{ oder durch Substitution :}$$

$$uG - uB + zB = t, \text{ oder}$$

$$B = \frac{t - uG}{z - u.}$$

Da nun die Differenz t gleich ist der Menge der Umwandlungsproducte D weniger dem Gewichte des Gemenges G, so haben wir :

$$B = \frac{D - G - uG}{z - u} = \frac{D - (1 + u)\ G.}{z - u}$$ Diefs ist aber der auf dem ersten Wege erhaltene Ausdruck.

Ich gebe hier die Analyse eines Gemenges von

Chlorbaryum	0,177
Calciumcarbonat	0,813
G =	0,990
Gewicht der Umwandlungsproducte D =	1,303.

Bei der Umwandlung in Sulfat haben wir für Chlorbaryum u = 0,1205 und für Calciumcarbonat z = 0,3600. Die Menge des Calciumcarbonats berechnet sich also :

$$= \frac{1,303 - 1,1205 \times 0,990}{0,2395} = 0,810.$$

Die Bestimmung des Magnesiums neben Baryum und Strontium konnte bei Gegenwart eines einzigen gemeinschaftlichen Bestandtheils nicht statthaben, weil das Carbonat, das Chlorid und das Nitrat sich nicht zur Gewichtsbestimmung eignen. Mittelst der zuletzt beschriebenen Methode kann indessen auch *diese* Bestimmung vorgenommen werden.

Haben wir ein Baryum- oder Strontiumsalz neben einem Magnesiumsalz in Lösung, so können beide Metalle in der nicht zu verdünnten siedenden Lösung mittelst Natriumcarbonat gefällt werden. Die Carbonate werden auf ein mit Salzsäure wohlausgezogenes Filter gebracht, ausgewaschen,

getrocknet und im Tiegel bis zum constanten Gewicht geglüht. Die geglühte Masse enthält das Baryum oder Strontium als Carbonat und das Magnesium als Talkerde. Durch Umwandlung des gewogenen Gemenges in Sulfat erhalten wir die nöthigen Data zur Berechnung eines jeden Gemengtheils. Zur Bestimmung von Calcium neben Magnesium, welche zwei Metalle am öftersten zusammen vorkommen, eignet sich jedoch auch diese Methode nicht, weil bei der Temperatur, bei welcher die Magnesia caustisch wird, auch der Kalk einen Theil seiner Kohlensäure verliert und andererseits die Hitze einer Berzelius'schen Lampe nicht ausreicht, um den Kalk vollkommen caustisch zu brennen.

Ich gebe nun hier die zur Berechnung der Analysen erforderlichen Formeln :

Bei der Umwandlung in Sulfat wird :

1 Theil Ba_2CO_3 zu 1,1826 Ba_2SO_4, also $u = 0{,}1826$

1 „ Sr_2CO_3 „ 1,2443 Sr_2SO_4, „ $u = 0{,}2443$

1 „ Mg_2O „ 3,4000 Mg_2SO_4, „ $z = 2{,}4000$.

Ferner enthält :

1 Theil Mg_2O — 0,4000 O und 0,6000 Mg_2.

Hieraus berechnen wir nun die folgenden Formeln für die einzelnen Fälle der Bestimmung :

I. *Strontium und Magnesium.*

Nach unserer allgemeinen Formel haben wir für die Menge der Magnesia :

$$Mg_2O = \frac{D - 1{,}2443\ G}{2{,}4000 - 0{,}2443} = 0{,}4639\ D - 0{,}5772\ G.$$

Durch Multiplication mit 0,6000 erhalten wir hieraus die Menge des Magnesiums :

$$Mg_2 = 0{,}2783\ D - 0{,}3463\ G.$$

Die Formel für den zweiten näheren Bestandtheil steht

wieder in sehr einfacher Beziehung zu derjenigen für den ersten Gemengtheil, nämlich :

$$Sr_2CO_3 = 1{,}5772\ G - 0{,}4639\ D,$$

und hieraus durch Multiplication mit 0,5928 :

$$Sr_2 = 0{,}9350\ G - 0{,}2750\ D.$$

II. *Baryum und Magnesium.*

Hier erhalten wir auf ähnliche Weise die Formeln :

$$Mg_2O = 0{,}4510\ D - 0{,}5333\ G$$
$$Mg_2 = 0{,}2706\ D - 0{,}3200\ G$$
$$Ba_2CO_3 = 1{,}5333\ G - 0{,}4510\ D$$
$$Ba_2 = 1{,}0667\ G - 0{,}3137\ D.$$

Ich lasse hier wieder die Logarithmen der in den Formeln vorkommenden Zahlen folgen.

Num.	Log.	Num.	Log.
0,2706	0,43233—1	0,4639	0,66642—1
0,2750	0,43933—1	0,5333	0,72697—1
0,2783	0,44451—1	0,5772	0,76133—1
0,3137	0,49651—1	0,9350	0,97081—1
0,3200	0,50515—1	1,0667	0,02804
0,3463	0,53945—1	1,5333	0,18563
0,4510	0,65418—1	1,5772	0,19789

Es mag nun hier eine Analyse ihre Stelle finden :

Gebrannte Magnesia	0,157
und Baryumcarbonat	0,433
	0,590

wurden in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und wie oben angegeben behandelt. Im Filtrat war von beiden Substanzen nichts mehr nachweisbar.

Die Quantität des geglühten Niederschlags betrug 0,593 Grm.; nach der Umwandlung in Sulfat betrug das Gemenge 1,067 Grm.

Hieraus berechnet sich :

Magnesia 0,164; Baryumcarbonat 0,428.

Magnesium	angewandt	0,094,	berechnet 0,098
Baryum	„	0,301,	„ 0,298.

Ich gehe nun über zur Anwendung der Methode indirecter Bestimmung auf solche Fälle, bei denen die umzuwandelnden Gemenge, bei einer gewissen Temperatur getrocknet, eine constante Zusammensetzung besitzen. Von Verbindungen dieser Art lassen sich nun unzählige Combinationen erdenken, und ich will daher nur bei dieser Gelegenheit einen Fall anführen, wo die indirecte Bestimmungsmethode mir als Controlanalyse diente.

Vom Standpunkte der Laurent-Gerhardt'schen Theorie ausgehend hat man die Schwefelsäure und die schweflige Säure als zweibasische Säuren angesprochen. Es geschah dies weniger wegen der von diesen Säuren gebildeten sauren und Doppelsalze, als in Hinsicht auf eine Reihe besonderer Verhältnisse, welche diese Säuren darbieten. Unter anderem kömmt in der als einbasisch betrachteten Säure der Schwefel (S = 32) zu einem halben Aequivalent, der Wasserstoff in ungerader Aequivalentanzahl vor, während nach jener Theorie der Schwefel niemals unter einem Aequivalent, der Wasserstoff (eventuell der Wasserstoff und seine Substituenten zusammen genommen) stets in gerader Anzahl in den Verbindungen vorkommen sollte. Unter ähnlichen Verhältnissen befinden sich nun auch die anderen Säuerungsstufen des Schwefels. Betrachtet man dieselben als einbasisch, so haben wir bei der Tri- und Pentathionsäure den Schwefel zu $1^1/_2$ und $2^1/_2$ Aequivalente, während bei allen der Wasserstoff eine unpaare Zahl bildet. Es schien mir nun eine Verdoppelung der Formeln dieser sämmtlichen Säuren und eine Betrachtung derselben als zweibasisch eben so zulässig, wie bei den Monothionsäuren. Als ein, wenn auch schwaches, Kriterium für die Bibasicität einer Säure läfst sich die Bildung von Doppelsalzen betrachten, und ich versuchte daher,

bei der Unterschwefelsäure (Dithionsäure) solche Salze darzustellen *).

Aus dem Baryumsalz wurde die Hälfte des Metalls mittelst titrirter Schwefelsäure ausgefällt und die mit Magnesia gesättigte Lösung zur Krystallisation eingedampft.

Die erste Krystallisation bildete Krystalldrusen, welche bei der Analyse die Zusammensetzung $S_2BaMgO_6 + 2\ H_2O$ zeigten**). Bei 90° entwich das Wasser vollständig, bei 100° erfolgte keine weitere Gewichtsabnahme.

Von dem bei 100° getrockneten Salz nahm ich nun 0,602 Grm. zu einer Controlanalyse mittelst der indirecten Bestimmungsmethode.

Für diesen Fall haben wir bei Umwandlung in Sulfat :

$$\frac{Q}{d} = \frac{160}{64} = 2{,}5000.$$

Da nun enthalten ist in :

1 Theil $Ba_2S_2O_6$ — 0,5384 S_2O_6 und 0,4616 Ba_2

1 „ $Mg_2S_2O_6$ — 0,8696 „ „ 0,1304 Mg_2

so bekommen wir zur Berechnung der Formeln :

$$Ba_2 = 1{,}2120\ G - 3{,}4843\ t$$

$$Mg_2 = 0{,}9843\ t - 0{,}2120\ G$$

Die erhaltene Menge der Sulfate betrug nun 0,442 Grm.

Es ist also $t = 0{,}160$

und wir bekommen folgendes Resultat :

Baryum	0,172 = 28,55 pC.,	berechnet	28,51 pC.
Magnesium	0,030 = 4,98 „	„	4,98 „

*) Von einem anderen Gesichtspunkte ausgehend hat auch Mendius in seiner Inauguraldissertation (über gepaarte Säuren u. s. w. Göttingen 1857) die Unterschwefelsäure als zweibasische Säure angesprochen.

**) 1,098 Grm. verloren bei 90° getrocknet . . . 0,141 = 12,9 pC.
ferner beim Glühen . . . . . 0,269 = 24,5 „
Baryumsulfat wurde erhalten 0,457 = 0,269 Baryum = 24,5 „
Magnesiumphosphat „ 0,218 = 0,047 Magnes. = 4,28 „

Durch Zersetzung des Baryumdithionats mittelst einer berechneten Menge Natriumsulfats erhielt ich ein Salz von der Zusammensetzung $S_2BaNaO_6 + 3\ H_2O$ (Wasserverlust gefunden 16,4, berechnet 17,7 pC.), worin ich den Metallgehalt nur durch indirecte Analyse bestimmte.

In einem Theil $Na_2S_2O_6$ ist enthalten

0,7767 S_2O_6 und 0,2233 Na_2.

Wir haben hier also die Formeln :

$Ba_2 = 1{,}5045\ G - 4{,}8427\ t$

$Na_2 = 2{,}3427\ t - 0{,}5045\ G.$

Das bei 100° getrocknete Salz betrug .	0,711
Die erhaltene Sulfatmenge	0.531
also t =	0,180.

Wir finden demnach

Baryum 0,198 = 27,85 pC., berechnet 27,26 pC.

Natrium 0,063 = 8,86 „ „ 9,14 „

Wenn wir die Säuerungsstufen des Schwefels sämmtlich als zweibasisch betrachten und die Gerhardt'schen Aequivalente zu deren Bezeichnung anwenden, so haben wir :

Monothionsäuren :	SH_2O_4	SH_2O_3
	Monothion-	Monothionige Säure
Dithionsäuren :	$S_2H_2O_6$	$S_2H_2O_3$
	Dithion-	Dithionige Säure

Polythionsäuren : $S_3H_2O_6$ $S_4H_2O_6$ $S_5H_2O_6$

Tri- Tetra- Pentathionsäure.

Wir können dann nebst der Berzelius'schen Nomenclatur auch die Berzelius'schen Formeln beibehalten, und schon aus Pietät gegen den grofsen Meister, der sich, wie im gesammten Gebiete der Chemie, so auch in Betreff der Nomenclatur und des Formelwesens so grofse Verdienste erworben hat, sollten wir durch Annahme der Gerhardt'schen Bezeichnungsweise eine Beibehaltung der alten Berzelius'schen Formeln möglichst begünstigen.

Ueber die Bildung von Methylalkohol durch Synthese;

von *M. Berthelot**).

Nach Untersuchungen, welche ich früher mitgetheilt habe, lassen sich Alkoholarten künstlich darstellen, indem man die Elemente des Wassers mit solchen Kohlenwasserstoffen, die dem ölbildenden Gas ähnlich sind, vereinigt ($C_4H_4 + 2\,HO = C_4H_6O_2$). Es gelingt diefs nach zwei verschiedenen Verfahrungsweisen: entweder man vereinigt zuerst den Kohlenwasserstoff mit Schwefelsäure und zersetzt dann diese Verbindung mittelst Wasser; oder man vereinigt zuerst den Kohlenwasserstoff mit einer Wasserstoffsäure, um einen Aether hervorzubringen ($C_6H_6 + HBr = C_6H_7Br$). Nach diesen Verfahrungsweisen lassen sich der gewöhnliche Alkohol und die Alkohole mit höherem Aequivalentgewicht als der erstere künstlich darstellen.

Aber der Alkohol mit dem niedrigsten Aequivalentgewicht, der Methylalkohol, kann nach keiner dieser Verfahrungsweisen dargestellt werden. Ich suchte meine Versuche durch die künstliche Bildung auch dieses Alkohols zu vervollständigen, und nahm als Ausgangspunkt einen unter anderen Umständen als das ölbildende Gas sich bildenden Kohlenwasserstoff, nämlich das Sumpfgas.

Die künstliche Bildung von Methylalkohol aus Sumpfgas beruht auf folgenden Reactionen, die sich leicht voraussehen liefsen, deren Ausführung aber grofse Schwierigkeiten darbot, da es sich um Manipulation mit gasförmigen Substanzen handelt.

Bei Behandlung des Sumpfgases C_2H_4 mit Chlor erhält

*) Compt. rend. XLV, 916.

man aufser anderen Substitutionsproducten auch Chlormethyl C_2H_3Cl :

$$C_2H_4 + 2\ Cl = C_2H_3Cl + HCl.$$

Bei angemessener Zersetzung dieses Aethers nimmt derselbe die Elemente des Wassers auf, unter Bildung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol :

$$C_2H_3Cl + 2\ HO = C_2H_4O_2 + HCl.$$

I. Mehrere Chemiker haben bereits wahrgenommen, dafs bei der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas eine gasförmige chlorhaltige Substanz entsteht; diese letztere Substanz ist indessen niemals analysirt oder überhaupt genauer untersucht worden. Mehrfach hat man angenommen, sie habe die Zusammensetzung des Chlormethyls, sei aber mit diesem nicht identisch, sondern nur isomer.

Es ist diese Substanz, welche mir zur künstlichen Bildung des Holzgeistes diente. Zur Darstellung derselben mische ich in Literflaschen 40 Liter Chlor mit 40 Liter mittelst Schwefelsäure gereinigtem und über Wasser aufgefangenem Sumpfgas. Ich stelle die sorgfältig verschlossenen Flaschen an einen Ort, wo sie dem unregelmäfsig, von einer Mauer z. B., zurückgeworfenen Sonnenlicht ausgesetzt sind. Wenn die Gasmischung entfärbt ist, öffne ich die Flaschen über Quecksilber, um die auflösende Wirkung des Wassers zu vermeiden, und bringe Kalistückchen und einige Tropfen Wasser hinein. Das Volum des Gases vermindert sich nun auf die Hälfte; das rückständige Gas enthält das Chlormethyl, welches man durch eine Reihe weiterer Operationen reinigen mufs, da es bei meinen Versuchen niemals mehr als ein Drittheil des gasförmigen Rückstandes ausmachte; das Uebrige enthielt unverändertes Sumpfgas, dessen Gegenwart auf einer nicht regelmäfsigen Einwirkung des Chlors beruht, und oft auch Wasserstoff.

Um das Chlormethyl rein zu erhalten, schüttele ich

den gasförmigen Rückstand mit krystallisirbarer Essigsäure (250 Grm. der letzteren auf 8 Liter des gasförmigen Rückstands); ich lasse das Gas allmälig in Literflaschen eintreten, welche über Quecksilber umgestürzt sind und das Absorptionsmittel enthalten; ich schüttele und lasse dann das nicht absorbirte Gas mittelst eines umgekehrten Hebers in die Luft entweichen. Wird die Essigsäure dann zum Sieden erhitzt, so entwickelt sie den gröfsten Theil des absorbirten Gases; den Theil des Gases, den sie dann noch enthält, kann man durch Sättigen der Säure mit stark concentrirter Natronlauge austreiben. Man fängt das sich entwickelnde Gas über Quecksilber auf und schüttelt es mit einigen befeuchteten Aetzkalistücken, um die beigemischten Dämpfe von Essigsäure zu entfernen.

So erhält man zuletzt ein eigenthümlich riechendes mit der characteristischen grünen Flamme und unter Bildung von Chlorwasserstoff verbrennendes Gas, das sich in $^1/_4$ seines Volums an Wasser, in $^1/_{35}$ an absolutem Alkohol, in $^1/_{40}$ an krystallisirbarer Essigsäure auflöst, sich bei -30^0 zu einer Flüssigkeit verdichtet und überhaupt ganz und gar die Eigenschaften des Chlormethyls zeigt. Es ergab auch die Zusammensetzung der letzteren Verbindung; 1 Vol. des Gases gab bei Verbrennung in dem Eudiometer 1 Vol. Kohlensäure und verzehrte dabei nahezu $1^1/_2$ Vol. Sauerstoff.

$$C_2H_3Cl + 6\,O = C_2O_4 + 2\,HO + HCl.$$

Das Quecksilber wurde bei dieser Verbrennung nicht bemerkbar angegriffen.

II. Die Identität der aus dem Sumpfgas dargestellten chlorhaltigen Substanz mit dem Chlormethyl war soweit durch Untersuchung der physikalischen Eigenschaften und der Zusammensetzung dargethan; es blieb noch übrig, sie durch die Umwandlung dieser Substanz zu Holzgeist zu controliren. Ich habe diese Umwandlung bewirkt, sowohl indem ich mit dem mittelst

Essigsäure gereinigten Gas operirte, als auch unter Anwendung des rohen Gasgemenges, das mit keinem Absorptionsmittel behandelt war.

Das Chlormethyl läfst sich nach drei Verfahrungsweisen zu Holzgeist umwandeln.

1) Löst man das Chlormethyl in Essigsäure und erhitzt es mit essigsaurem Natron auf 200°, so wird es zu essigsaurem Methyloxyd. Dieses Verfahren ist indessen nicht zur Operation mit gröfseren Mengen Substanz geeignet.

2) Wird das Chlormethyl eine Woche lang mit einer wässerigen Lösung von Kali auf 100° erhitzt, so wird es zu Methylalkohol ($C_2H_3Cl + KO + HO = C_2H_4O_2 + KCl$). Indem ich in dieser Art mit 2 Liter Gas operirte, konnte ich nahezu 2 Grm. Holzgeist darstellen; eine beträchtliche Menge der letzteren Substanz geht indessen bei diesen Operationen, wegen ihrer Flüchtigkeit und der Gröfse der Oberflächen der zu den Versuchen mit Gas nöthigen Gefäfse, verloren. Es ist defshalb vortheilhafter, den Holzgeist in eine nicht flüchtige Verbindung zu bringen, die sich durch Abdampfen ihrer Lösung isoliren läfst und scharf bestimmte Eigenschaften besitzt.

3) Zu diesem Zweck liefs ich ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und schwefelsaurem Silber- oder Quecksilberoxyd bei 100° auf das Chlormethyl einwirken. Es bildete sich hierbei Methylätherschwefelsäure. Die gleichzeitige Einwirkung von schwefelsaurem Silberoxyd und von Schwefelsäure scheint nothwendig zu sein, denn jede einzelne dieser Substanzen war für sich angewendet bei 100° ohne merkliche Einwirkung.

Es läfst sich mit der so dargestellten Methylätherschwefelsäure das Barytsalz derselben bereiten und im krystallisirten Zustand und mit allen seinen Eigenschaften erhalten. Von diesem Salz ausgehend kann man nun leicht Methylalkohol

oder benzoësaures Methyloxyd oder das durch seine Krystallisation ausgezeichnete oxalsaure Methyloxyd darstellen.

Ich habe diese Operationen mit dem aus Sumpfgas bereiteten Chlormethyl ausgeführt und die eben genannten characteristischen Verbindungen erhalten: den methylätherschwefelsauren Baryt, das oxalsaure und das benzoësaure Methyloxyd, und den Methylalkohol.

Es kann also das Sumpfgas C_2H_4 zu Methylalkohol $C_2H_4O_2$ umgewandelt werden, eben so wie aus ölbildendem Gas C_4H_4 Aethylalkohol $C_4H_6O_2$, aus Propylen C_6H_6 Propylalkohol $C_6H_8O_2$ u. s. w. dargestellt werden kann. Die letzteren Alkohole bilden sich indessen, indem zu den Kohlenwasserstoffen die Elemente des Wassers treten, während der Methylalkohol $C_2H_4O_2$ aus dem Sumpfgas C_2H_4 durch Zutritt von Sauerstoff entsteht, in ähnlicher Weise wie aus Propylen C_6H_6 Allylalkohol $C_6H_6O_2$ gebildet wird. — Ich erinnere noch, dafs mir die Bildung von Sumpfgas aus den es zusammensetzenden Elementen, Kohlenstoff und Wasserstoff, gelungen ist. Der Methylalkohol kann also, ebenso wie der Aethyl-, Propyl-, Amylalkohol u. a., aus Kohlenwasserstoffen künstlich gebildet werden, die sich wiederum durch Synthese künstlich hervorbringen lassen.

Ueber die Oxalate der schweren Metalloxyde;

von *A. Souchay* und *E. Lenfsen*.

(Fortsetzung von Bd. CIII, S. 308.)

16. *Oxalsaures Wismuthoxyd.* — Die Verbindungen des Wismuthoxyds mit Oxalsäure sind noch sehr wenig unter-

sucht. Heintz*) beschreibt ein basisches Salz von der Formel $2\,BiO_3\,2\,C_4O_6 + 3\,aq.$ — Bringt man salpetersaures Wismuthoxyd in klarer Lösung zu einer gesättigten Lösung von Oxalsäure, so dafs die letztere im Ueberschufs vorhanden ist, so scheidet sich sogleich das neutrale oxalsaure Wismuthoxyd als blendend weifser, krystallinischer Niederschlag aus. — Ein auf die beschriebene Art dargestelltes Salz ergab bei der Untersuchung im lufttrockenen Zustande die folgenden analytischen Resultate:

1,3257 Grm. gaben 0,7513 Grm. BiO_3 = 56,67 pC.
0,4293 „ „ 0,2445 „ „ = 56,95 „
0,4635 „ eines Salzes von einer zweiten Darstellung gaben 0,2630 Grm. = 56,77 pC. BiO_3.

0,2185 Grm. erforderten in Salzsäure gelöst und titrirt 6,4 CC. Chamäleonlösung (11,8 CC. = 0,108 C_4O_6), entsprechend 26,82 pC. C_4O_6.

	berechnet		erhalten		
2 BiO_3	464	56,93	56,67	56,95	56,77
3 C_4O_6	216	26,50	26,82	—	—
15 HO	135	16,57	—	—	—
	815	100,00			

Das Salz besitzt demnach die Formel: $\left.\begin{matrix}BiO_3\\BiO_3\end{matrix}\right\}\,3\,C_4O_6 + 15\,aq.$

1,4830 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° C. getrocknet 0,2100 Grm. Wasser = 14,30 pC.; zugleich wurde das Salz röthlich violett. Obiger Wasserverlust entspricht 13 Aequivalent. Das bei 100° getrocknete oxalsaure Wismuthoxyd ist demnach $\left.\begin{matrix}BiO_3\\BiO_3\end{matrix}\right\}\,3\,C_4O_6 + 2\,aq.$ Bei höherer Temperatur als 100° C. zerfällt das Salz nach und nach, es wird rothbraun, dunkelbraun und zuletzt intensiv schwarz, und stellt dann ein Gemenge von oxalsaurem Wismuthoxyd und von Wismuthsuboxyd (BiO_2 = 224) dar.

*) Pogg. Ann. LXIII, 90.

In Wasser ist das Salz unlöslich; es wird lange damit in Berührung gelassen zersetzt. Oxalsäure löst sich und basisch-oxalsaures Wismuthoxyd bleibt zurück. In kalter Salpetersäure ist es schwer, in warmer leicht löslich. In Salzsäure schon in der Kälte leicht löslich; in Weingeist und Aether unlöslich; in Essigsäure schwer löslich, desgleichen in Oxalsäure.

17. *Oxalsaures Wismuthoxyd-Kali.* — Trägt man neutrales oxalsaures Wismuthoxyd in eine concentrirte heifse Lösung von normal oxalsaurem Kali ein, so löst es sich leicht auf.

Eine fast mit oxalsaurem Wismuthoxyd gesättigte Lösung wurde noch heifs filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt. Beim Erkalten hatte sich ein Doppelsalz in kleinen, säulenförmigen, in einander verwachsenen Krystallen ausgeschieden.

Dieselben besafsen die folgende Formel:

$$\left.\begin{matrix}BiO_3\\3\ KO\end{matrix}\right\} 3\ C_4O_6 + 2\left\{\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\right. C_4O_6 + 24\ aq.$$

0,6180 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,3213 KO, SO_3 = 28,12 pC. KO, und 0,1395 Grm. BiS_3 (bei 100° getrocknet) = 20,45 pC. BiO_3.

0,5985 Grm. eines anderen Salzes gaben 0,3075 KO, SO_3 = 27,78 pC. KO.

Die obige Formel des Salzes verlangt 20,39 pC. BiO_3 und 28,99 pC. Kali.

Aus der Mutterlauge dieses Salzes schofs ein Doppelsalz von noch geringerem Wismuthgehalt an. 0,4617 Grm. gaben 0,0717 BiO_3 = 15,53 pC.

Die Formel: $\left.\begin{matrix}BiO_3\\3\ KO\end{matrix}\right\} 3\ C_4O_6 + 4\left\{\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\right. C_4O_6 + 24\ aq.$

würde 15,7 pC. Wismuthoxyd verlangen.

Mit Wasser in Berührung zerfallen diese Salze bald in

basisch oxalsaures Wismuthoxyd und in sich lösendes oxalsaures Kali. In Weingeist und Aether sind sie unlöslich.

18. *Oxalsaures Wismuthoxyd-Ammon.* — Frisch gefälltes, normal oxalsaures Wismuthoxyd wurde eingetragen in die concentrirte heifse Lösung von oxalsaurem Ammon, so lange sich dasselbe noch löste; nach einiger Zeit wurde der Ueberschufs des zugefügten Salzes abfiltrirt. Aus dem Filtrat setzten sich säulenförmige, in einander verwachsene Kryställchen eines Doppelsalzes ab, die das Licht stark spiegelten.

0,3955 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,063 BiO_3 = 15,92 pC.

0,2273 Grm. enthielten 0,0969 Grm. C_4O_6 (mit Chamäleon titrirt) = 42,66 pC. C_4O_6.

0,4815 Grm. wurden mit Kalkmilch erhitzt, das NH_3 in 10 CC. Oxalsäure (63 à 1 Lit.) aufgefangen und mit 8,5 CC. Natronlauge zurücktitrirt (10 CC. $\bar{O}$ = 16,4 CC. NaO); entspricht 25,92 pC. NH_4O.

		berechnet		erhalten
	BiO_3	232	15,61	15,92
15	NH_4O	390	26,24	25,92
9	C_4O_6	648	43,61	42,66
24	HO	216	14,54	—
		1486	100,00.	

Die Formel ist also die nachstehende :

$$\begin{matrix} BiO_3 \\ 3\ NH_4O \end{matrix}\Big\}3\ C_4O_6 + 6\begin{matrix} NH_4O \\ NH_4O \end{matrix}\Big\}C_4O_6 + 24\ aq.$$

Bei 100° C. verlor das Salz sein Wasser vollständig.

1,4947 Grm. gaben 0,2090 Grm. Wasser = 13,98 pC.

In heifsem Wasser löste es sich leicht zu einer klaren Flüssigkeit, aber schon nach wenigen Secunden trübte sich die Lösung, indem sich oxalsaures Wismuthoxyd als krystallinisches Pulver absetzte. In Alkohol und Aether ist es unlöslich.

Die Darstellung eines Doppelsalzes von oxalsaurem Natron mit oxalsaurem Wismuthoxyd wurde in derselben Art wie bei dem Kali und Ammondoppelsalze versucht, gelang uns jedoch nicht.

19. *Basisch-oxalsaures Wismuthoxyd.* — Wird das neutrale frisch gefällte oxalsaure Wismuthoxyd mit Wasser wiederholt ausgekocht, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, so erhält man ein basisches Salz. Heintz fand für dasselbe die Formel $2\,BiO_3$, $2\,C_4O_6 + 3$ aq. (Pogg. Ann. LXIII, 90).

0,3260 Grm. unseres Salzes gaben 0,2360 Grm. Wismuthoxyd = 72,39 pC. Dieſs stimmt mit der Heintz'schen Formel weniger, als mit der Formel BiO_3, $C_4O_6 + 2$ aq., die 72,05 pC. BiO_3 verlangt. Bei 100° C. andauernd erhitzt verlor das Salz kein Wasser, bei 132° fing die Zersetzung desselben an, es bildete sich Wismuthoxydul, indem das Salz sich grau färbte. Die vollständige Umsetzung erfolgte jedoch erst bei viel höherer Temperatur.

Das basisch-oxalsaure Wismuthoxyd ist in kaltem und heifsem Wasser unveränderlich; es löst sich leicht in Salz- und Salpetersäure, und ist in Essig- und Oxalsäure schwerlöslich.

20. *Oxalsaures Antimonoxyd.* — Ein neutrales oxalsaures Antimonoxyd zu erhalten gelang nicht. Wir schlugen die verschiedenartigsten Wege zur Darstellung desselben ein, erhielten jedoch immer statt des neutralen Salzes ein basisches, was dem basisch-oxalsauren Wismuthoxyd analog zusammengesetzt war. Dieſs Salz wurde aber schon früher von Peligot dargestellt, jedoch nicht sorgfältig untersucht.

Man erhält dasselbe am einfachsten nach der folgenden Methode. In eine kalt gesättigte Lösung von Oxalsäure bringt man eine salzsaure Lösung von Antimonchlorür und läfst die klare Mischung etwa 24 Stunden stehen. Im Lauf dieser Zeit scheidet sich ein körniger Niederschlag aus von

basisch oxalsaurem Antimonoxyd. Unter dem Mikroscop stellt dasselbe sich in weifsen kugeligen Massen dar. — Das Salz wurde abfiltrirt und mit Wasser etwas nachgewaschen, alsdann lufttrocken analysirt.

0,5230 Grm. gaben 0,3730 SbS_3 = 61,14 pC. SbO_3, und 0,2276 CaO, CO_2, entsprechend 31,33 pC. C_4O_6.

Die Formel SbO_3, C_4O_6 + 2 aq. erfordert 61,58 pC. Antimonoxyd und 30,73 pC. Oxalsäure.

Das oxalsaure Antimonoxyd verliert durch Kochen mit Wasser einen Theil der Oxalsäure und wird noch basischer. Bei 100° C. getrocknet verliert es 1 Aeq. Wasser, bei 220° wird es wasserfrei, indem zugleich Zersetzung eintritt. Das Salz wird nämlich schwärzlich, indem wahrscheinlich sich Antimonsuboxyd bildet.

21. *Oxalsaures Antimonoxyd-Kali.* — Dieses dem Brechweinstein ähnliche Doppelsalz ist schon früher Gegenstand einiger Untersuchungen gewesen. Peligot*) und Lassaigne**) stellten Salze dar, die in ihrer Zusammensetzung sehr verschieden sein mufsten, denn die analytischen Resultate beider stimmen nichts weniger als gut überein. Die Ermittelung der Zusammensetzung der Antimonverbindungen war übrigens damals sehr erschwert, weil einestheils keine genauen Methoden bekannt waren, um das Antimonoxyd zu bestimmen, anderntheils war aber auch das Aequivalentgewicht des Antimons zu unrichtig, um sogar aus genau ausgeführten Analysen die richtige Zusammensetzung zu ermitteln.

Wir stellten das Kalidoppelsalz auf folgende Art dar. Auf nassem Wege erhaltenes Antimonoxyd wurde in die

*) Ann. de Chim. et de Phys. XX, 291.

**) Journ. de Chim. méd. III, 278.

siedende, ziemlich concentrirte Lösung von saurem oxalsaurem Kali eingetragen.

Dasselbe löste sich darin leicht und in grofser Menge. Die noch heifse Lösung wurde rasch filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation hingestellt. Nach Verlauf weniger Stunden hatten sich aus dem Filtrat warzenförmige Krystalle abgesetzt, die fest an den Wandungen des Gefäfses adhärirten. Diese warzenförmigen Krystalle erschienen unter dem Mikroscope als prächtig klare, büschelartig in einander verwachsene Säulen.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Resultate :

0,6360 Grm. gaben 0,1737 SbS_3 = 0,1487 SbO_3 = 23,20 pC. SbO_3.

0,5538 Grm. gaben 0,1540 SbS_3 = 23,84 pC. SbO_3, und gaben 0,2425 KO, SO_3 = 23,67 pC. KO.

	berechnet		erhalten	
3 KO	141,3	23,19	—	23,67
SbO_3	144,0	23,67	23,20	23,84
3 C_4O_6	216,0	35,43	—	—
12 HO	108,0	17,71	—	—
	609,3	100,00.		

Das oxalsaure Antimonoxyd-Kali besitzt demnach die Formel :

$$\left.\begin{matrix} SbO_3 \\ 3\ KO \end{matrix}\right\} 3\ C_4O_6 + 12\ aq.$$

Es ist in Wasser leicht und ohne Zersetzung löslich. Je nachdem mehr oder weniger von einer Mineralsäure zugefügt wird, zerfällt das Salz entweder so dafs sich Oxalsäure, oder basisch oxalsaures Antimonoxyd ausscheidet. Das Salz reagirt sauer. In Aether unlöslich, ist es in Weingeist etwas löslich. Durch Trocknen bei 100° C. verliert es 6 Aeq. Wasser.

22. *Oxalsaures Antimonoxyd-Natron.* — In ganz derselben Art und Weise wie das Kalidoppelsalz, erhielten wir auch ein Natrondoppelsalz. Das Salz stellt deutliche, prächtig glänzende Krystalle dar, die sich sehr fest an die Gefäfswände ansetzen. Dasselbe ergab im lufttrockenen Zustande die folgende Zusammensetzung:

0,3220 Grm. gaben 0,0700 SbS_3 und 0,1090 NaO, CO_2, entsprechend 18,63 pC. SbO_3 und 19,88 pC. NaO.

Die Formel:

$$\left.\begin{matrix} SbO_3 \\ 3\ NaO \end{matrix}\right\} 3\ C_4O_6 + \left.\begin{matrix} NaO \\ NaO \end{matrix}\right\} C_4O_6 + 20\ aq.$$

verlangt 18,81 pC. SbO_3 und 20,20 pC. NaO.

Durch andauerndes Trocknen bei 100° verliert es 10 Aeq. Wasser.

Das oxalsaure Antimonoxyd-Natron ist in kaltem so wie heifsem Wasser unzersetzt löslich. Durch Alkalien und Säuren scheidet sich Antimonoxyd oder oxalsaures Antimonoxyd aus. In Aether ist es unlöslich, in Weingeist wenig löslich.

Wir versuchten, das oxalsaure Antimonoxyd-Lithion darzustellen; es gelang uns diefs nicht nach den obigen Methoden.

23. *Oxalsaures Antimonoxyd-Ammon.* — Antimonoxyd wurde in die heifse concentrirte Lösung von saurem oxalsaurem Ammon eingetragen. Dasselbe löste sich reichlich; doch nach dem Erkalten und selbst nach längerem Stehen dieser Lösung schieden sich keine Krystalle ab. Die dicke ölartige Flüssigkeit wurde bis unter 0° abgekühlt, ohne Erfolg. Es schien nicht möglich, das Doppelsalz in krystallinischem Zustande erhalten zu können. Auf anderem Wege gelangten wir jedoch zu dem gewünschten Resultate.

Die Flüssigkeit wurde mit etwas absolutem Alkohol vermischt. Es schied sich sofort ein voluminöser Niederschlag ab, der sich als saures oxalsaures Ammon erwies. Das Filtrat desselben mit noch mehr absolutem Alkohol versetzt gab erst dann einen ferneren Niederschlag, als fast das dreifache Volum zugemischt worden. Das erwünschte Doppelsalz schied sich in schönen deutlichen Nadeln ab.

1,1425 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,4030 SbS_3, entsprechend 35,26 pC. SbS_3 = 30,23 pC. SbO_3.

0,3583 Grm. zur Ammonbestimmung gaben alkalimetrisch 0,0368 Grm. NH_4O = 15,87 pC.

1,0275 Grm. gaben 0,3583 SbS_3 = 29,89 pC. SbO_3.

1,1425 Grm. gaben 0,7279 Grm. CaO, CO_2, entsprechend 45,87 pC. C_4O_6.

		berechnet		erhalten	
SbO_3	144	30,39	30,23	29,89
3 NH_4O	78	16,45	15,87	—
3 C_4O_6	216	45,57	45,87	—
4 HO	36	7,59	—	—
	474	100,00.		

Das oxalsaure Antimonoxyd-Ammon besitzt also die Formel:

$$\left.\begin{matrix} SbO_3 \\ 3\ NH_4O \end{matrix}\right\} 3\ C_4O_6 + 4\ aq.$$

Dem Kalidoppelsalz gegenüber enthält diefs weniger Aequivalente Krystallwasser, was jedoch nicht auffallend ist, wenn man bedenkt, dafs das Ammondoppelsalz mittelst absoluten Alkohols präcipitirt ist.

Wir waren hier leider gezwungen, unsere Arbeit, noch ehe sie zu dem Ziele gelangt war, das wir uns vorgenommen hatten, abzubrechen. Die vereinzelten, unvollständigen Un-

tersuchungen, die wir hin und wieder in Bezug auf oxalsaure Salze angestellt haben, mögen hier noch Platz finden. Für eine spätere Zeit aufbewahrt können sie bei ferneren Untersuchungen als Anhaltspunkte dienen.

1. *Oxalsaures Manganoxyd-Kali.* — Schüttelt man Manganhyperoxyd (künstliches) mit Oxalsäure, so erhält man eine bräunliche Lösung von oxalsaurem Manganoxyd, die aber schon in der Kälte rasch in Oxydulsalz und Kohlensäure zerfällt. Setzt man zu dieser Lösung neutrales oxalsaures Kali (Natron; Ammon), so färbt sie sich prächtig purpurroth, indem das obige Doppelsalz entsteht. — Diefs Salz erhält man jedoch am besten, indem man 3 Theile Oxalsäure mit kohlensaurem Kali abstumpft, alsdann noch 4 Theile Oxalsäure zufügt und nun künstliches Manganhyperoxyd einträgt, bis die Flüssigkeit noch etwas sauer reagirt. Unter Aufbrausen löst sich das Manganhyperoxyd. Wenn nöthig wird die Lösung rasch durch Asbest filtrirt. — Man erhält auf diese Weise eine wunderschöne purpurrothe Flüssigkeit, die sich aber äufserst leicht zersetzr. Einige Secunden dem hellen Tageslicht ausgesetzt genügen, damit sie sich sofort unter Aufschäumen zerlegt. Auch mufs die Temperatur derselben unter 0° C. sein, wenn sie sich einigermafsen halten soll. Wir haben auf mannigfache Art versucht, die Flüssigkeit zum Krystallisiren zu bringen. Mittelst Zusatzes von absolutem Alkohol gelang uns diefs noch am besten. Wenn man hierbei durch Abkühlung von Aufsen die Erhitzung vermeidet, die Alkohol mit Wasser gemischt hervorruft, und wenn man namentlich das Licht abhält, so gelingt es ohne Schwierigkeit, das oxalsaure Manganoxyd-Kali in prächtigen purpurrothen Nädelchen krystallisirt zu erhalten. Diese Krystalle jedoch für eine Analyse zu trocknen und abzuwägen, waren vergebliche Bemühungen. Ein Lichtstrahl genügte, die prächtig rothe Farbe derselben in eine rein

weifse zu verwandeln. Es ist aber wahrscheinlich, dafs das Salz wie das analoge Eisenoxydsalz constituirt ist.

$$\left.\begin{matrix}Mn_2O_3\\3\ KO\end{matrix}\right\} 3\ C_4O_6 + 6\ aq.$$

2. *Oxalsaures Eisenoxydul.* — Schwefelsaures Eisenoxydul in wässeriger Lösung wurde mit dem halben Gewichte Oxalsäure versetzt. Nach einigem Stehen schied sich das gewünschte Salz als hellgelbes citronfarbiges Pulver ab, das beim Trocknen eine etwas hellere Farbe annahm.

1,3260 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,5795 Grm. Fe_2O_3, entsprechend 39,36 pC. FeO. Die Formel $\left.\begin{matrix}FeO\\FeO\end{matrix}\right\}C_4O_6 + 4\,aq.$ verlangt 40,00 pC. FeO.

Ein Theil oxalsaures Eisenoxydul löst sich in 4560 Th. kaltem und in 8800 Theilen heifsen Wassers.

3. *Oxalsaures Eisenoxydul-Kali.* — Das vorige Salz löst sich beträchtlich in einer heifsen Lösung von oxalsaurem Kali, und zwar mit tief gelber Farbe. Diese Flüssigkeit absorbirt rasch Sauerstoff. Wir schieden defshalb das Doppelsalz durch Zusatz von Alkohol ab. Die niederfallenden braunrothen öligen Tropfen erstarrten nach 24 Stunden zu einer hellgelben Krystallmasse; dieselbe stellte das obige Doppelsalz dar, und zwar von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}KO\\FeO\end{matrix}\right\}C_4O_6 + 2\ aq.,$$

wofür wir jedoch nur eine Bestimmung des Kali's anführen können.

0,8566 Grm. gaben 0,3687 Grm. KCl = 27,10 pC. KO. Die Formel verlangt 27,21 pC. KO.

4. *Oxalsaures arsenige Säure-Kali.* — Fein gepulverte arsenige Säure löst sich etwas in concentrirter siedender Oxalsäurelösung. Beim Erkalten setzt dieselbe sich jedoch in körnigen Krystallen wieder ab, etwa in derselben Weise,

wie aus einer Salzsäurelösung. Eine Verbindung von Oxalsäure und arseniger Säure scheint nicht zu existiren. — Bei weitem leichter löst sich die arsenige Säure in heifser Sauerkleesalzlösung. Beim Erkalten erhält man schöne harte glasglänzende Kryställchen, denen wahrscheinlich die Formel $\left.\begin{matrix}AsO_3\\3\ KO\end{matrix}\right\}3\ C_4O_6 + 6$ aq. zukommt.

0,4460 Grm. gaben 0,1134 AsS_3 und 0,2140 KO, SO_3 = 20,47 pC. AsO_3 und 25,94 pC. KO.

Die Formel fordert 19,4 pC. AsO_3 und 27,7 pC. KO.

5. *Oxalsaures Platinoxydul-Natron.* — Döbereiner*) erhielt durch Behandlung von Platinoxyd-Natron mit Oxalsäure ein nadelförmig krystallisirendes Salz von schön kupferrother Farbe, welches er für oxalsaures Platinoxydul hielt; er führte jedoch keine Analyse dieses Salzes aus.

Döbereiner hat sich in der Zusammensetzung dieses Salzes geirrt. Behandelt man Platinoxyd-Natron mit Oxalsäure, so wird unter Aufbrausen das Platinoxyd zu Oxydul reducirt. Die entstandene Flüssigkeit zeigt die merkwürdigsten Farbenerscheinungen, anfangs roth, geht die Farbe nach und nach in Violett und dann in tief Indigoblau über. Aus dieser Lösung scheiden sich zuerst dunkel kupferrothe Nadeln ab, von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}PtO\\NaO\end{matrix}\right\}C_4O_6 + 4$ aq. Da aber die Basen in diesem Doppelsalz isomorph sind, so zeigen die folgenden Krystallisationen nicht dieselbe Zusammensetzung, sondern dieselben waren reichhaltiger an Natron und besafsen auch nicht den tiefen Metallglanz des zuerst angeschossenen Salzes. — Das oxalsaure Platinoxydul-Natron bleibt an der Luft nicht unzersetzt, so lange es noch mit Wasser in Berührung ist. — Um das rasche Trocknen des-

*) Pogg. Ann. XXVII, 243.

selben zu ermöglichen, wurden die Krystalle mit wässerigem Weingeist und zuletzt mit absolutem Alkohol ausgewaschen und dann zwischen Fliefspapier gepreſst. So erhielten wir kupferroth schillernde kleine, in einander verfilzte Nadeln.

Beim Erhitzen verpuffte das Salz; wir brachten zur Analyse defshalb eine abgewogene Probe mit concentrirter Schwefelsäure zur Trockne, behandelten mit Wasser und bestimmten so das metallische Platin und das schwefelsaure Natron getrennt.

Eine Analyse ergab 44,44 pC. PtO und 12,00 pC. NaO.

Die Formel $\left.\begin{matrix}PtO\\NaO\end{matrix}\right\}C_4O_6 + 4$ aq. verlangt 43,49 pC. PtO und 12,60 pC. NaO.

Die zweite Krystallisation gab einen gröfseren Natrongehalt und kleineren Platinoxydulgehalt.

Das oxalsaure Platinoxydul-Natron ist in kaltem Wasser wenig löslich, in heifsem löst es sich mit grünlicher Farbe. Diese Lösung eingedampft färbt sich tiefblau. Salzsäure entfärbt die Lösung sogleich. In Aether und Alkohol ist das Salz unlöslich.

Ein einfacher Apparat zur Untersuchung der Tabake auf ihren Gehalt an Nicotin;

von Dr. *J. Schiel.*

Der Apparat besteht aus zwei starken enghalsigen Gläsern, die durch eine doppelt-knieförmig gebogene Röhre mit einander verbunden sind, wie aus der Zeichnung (Fig. 6 auf Tafel I) zu ersehen.

In *A* wird der zerschnittene Tabak mit ammoniakhaltigem Aether ausgezogen, das Glas steht in einem Gefäfs mit kaltem Wasser. Nimmt man nach einiger Zeit *A* aus dem kaltem Wasser heraus und stellt *B* hinein, indem man *A* in ein Schälchen mit *warmem* Wasser bringt, so treibt der gebildete Aetherdampf die Nicotinlösung durch die mit einem feinen wollenen Läppchen verbundene, bis auf den Boden des Glases *A* reichende Röhre nach *B*. Stellt man alsdann *B* in das warme und *A* in kaltes Wasser, so destillirt der Aether nach *A* zurück und das Nicotin bleibt in *B*. Durch wiederholtes Wechseln kann man den Tabak in kurzer Zeit vollständig erschöpfen und das Nicotin nach der Titrirmethode bestimmen. Bevor man das Glas *B* mit der Röhre verbindet, ist es rathsam, etwas Aether hineinzubringen und die Luft durch Aetherdampf zu verdrängen. Die beiden Korke werden durch einfache Champagnerknoten festgebunden. Dafs der kleine und wohlfeile Apparat sich auch zur Extraction anderer Substanzen eignet, bedarf kaum der Erwähnung.

Ueber Stickstoffwolfram und Stickstoffmolybdän.

Es lag nahe, die S. 108 dieses Bandes erwähnte Bildungsweise des Stickstofftitans auch auf Wolfram und Molybdän anzuwenden. Legt man in das zugeschmolzene Ende eines längeren Glasrohrs eine der Chlorverbindungen des Wolframs oder des Molybdäns und davor getrocknete Stücke von Salmiak, und erhitzt den leeren Theil des Rohrs bis zum Glühen und das Ende nach und nach so, dafs die beiden Salze verflüchtigt und gasförmig gemengt bis zum Glühen erhitzt werden, so findet eine vollständige gegenseitige Zer-

setzung statt, und man findet, nachdem aller überschüssige Salmiak weggedampft ist, die ganze innere Wand des Rohrs mit einem Spiegel einer schwarzen, halbmetallglänzenden Substanz belegt, die sich theils in spröden Krusten, theils als schwarzes Pulver ablösen läfst. Sie hat von beiden Metallen einerlei Ansehen und besteht entweder aus Stickstoffmetall, oder aus einer der früher beschriebenen amidartigen Verbindungen dieser Metalle *). An der Luft erhitzt verbrennt sie zu Wolframsäure oder Molybdänsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie eine grofse Menge Ammoniak.

W.

Ueber das Verhalten des Bors zum Stickoxydgas.

Bei der merkwürdigen Affinität zwischen Stickstoff und Bor **) war es der Mühe werth, zu untersuchen, wie sich letzteres beim Erhitzen in Stickoxydgas verhalten werde. Es zeigte sich, dafs amorphes Bor, noch nicht zum Glühen in einem Strom von getrocknetem Stickoxydgas erhitzt, sich entzündet und mit blendender Feuererscheinung verbrennt. Das Product ist grau und besteht aus einem Gemenge von Borsäure und *Stickstoffbor*, gefärbt durch etwas eingeschlossenes unverändertes Bor. Letzteres und die Borsäure lassen sich durch Wasser und Salpetersäure ausziehen. Das so gebildete Stickstoffbor hat alle Eigenschaften des auf anderen Wegen dargestellten; mit schmelzendem Kalihydrat entwickelt es eine grofse Menge Ammoniak. In diesem Falle werden

*) Diese Annalen LXXIII, 190 u. CI, 265.

**) Vgl. S. 60 ff. dieses Bandes.

also durch das Bor beide Elemente des Stickoxydgases gebunden. 5 Aeq. Bor bilden mit 3 Aeq. Stickoxyd 2 Aeq. Borsäure und 3 Aeq. Stickstoffbor. Die beiden krystallisirten Arten des Bors zersetzen das Stickoxydgas nicht, wenigstens nicht bei einer Glühhitze, die noch von einer Glaskugel ausgehalten wird. W.

Nachweisung sehr geringer Quantitäten löslicher Jodmetalle;

von Dr. *C. W. Hempel.*

I. Man bringe die Flüssigkeit in eine fein ausgezogene Röhre von weifsem Glase, setze etwas Eisenchlorid und so viel Schwefelsäure zu, dafs die Flüssigkeit farblos erscheint, mische alsdann damit höchst wenig (auf 5 CC. etwa 2 Tropfen) von einem dünnen, mit kochendem Wasser bereiteten und vor dem Zusatz umgeschüttelten Stärkekleister, verschliefse die Röhre und lasse das Amylum sich absetzen. An der mehr oder minder röthlichen Färbung des Amylums (unter Anwendung eines weifsen Hintergrundes) erkennt man das Jod.

Versuche :

	Jod (als KJ angewandt)				färbte das Amylum
1)	0,00001 Grm.	in 4	CC.	Wasser	braun lila
2)	0,000003 „	„ 5	„	„	orange
3)	0,000002 „	„ 5	„	„	schwach orange
4)	0,000001 „	„ 2	„	„	stark rosenroth
5)	0,0000003 „	„ 0,5	„	„	deutlich rosenroth
6)	0,0000001 „	„ 0,5	„	„	schwach rosenroth.

In den ersten Versuchen war die unterste Schicht Amylum kaum gefärbt, während die oberste die starke Färbung zeigte. Es liegt nahe, diese Erscheinung mit der grofsen Verdünnung des Eisenchlorids in Verbindung zu bringen; man würde aber irren, wie nachher gezeigt werden wird.

II. Man bringe die Flüssigkeit in ein Gefäfs mit eingeriebenem Glasstöpsel, setze Eisenchlorid und Schwefelsäure und dann so viel Chloroform hinzu, dafs die Flüssigkeit nach heftigem Umschütteln und nachdem die Luftbläschen verschwunden, stark getrübt ist. Man lasse das Chloroform sich absetzen, vertausche alsdann den Glasstöpsel mit einem trichterförmig ausgehöhlten Kork, in den man eine fein ausgezogene, farblose Röhre (deren man sich bei kleinen Mengen von Flüssigkeiten von Anfang an bedient) gesteckt hat und kehre das Gefäfs um, worauf sich das Chloroform im Röhrchen ansammelt und durch seine Färbung die Anwesenheit des Jods kund thut. Bei geringen Mengen von Jod ist die Färbung nicht immer rosenroth; so lange das Chloroform noch nicht zusammengeflossen ist, ist sie mehr lila. Diese Farbe macht sich auch bei gröfseren Quantitäten Jod in der Dämmerung geltend, wenn man das Chloroform gegen das Licht hält und hindurchschaut.

Versuche:

1) 0,0001 Grm. Jod in 200 CC. Wasser färbten das Chloroform sehr stark violettroth.

2) 0,00001 Grm. Jod in 20 CC. Wasser färbten das Chloroform sehr stark rosenroth.

3) 0,000002 Grm. Jod in 3 CC. Wasser färbten das Chloroform sehr stark lila-rosenroth.

4) 0,000001 Grm. Jod in 3 CC. Wasser färbten das Chloroform sehr stark lila-violett.

5) 0,00002 Grm. Jod in 400 CC. Wasser mit 6 Tropfen einer mäfsig concentrirten Eisenchloridlösung und einigen

Tropfen Schwefelsäure versetzt färbten das Chloroform noch deutlich rosenroth.

0,000001 Grm. Jod vermögen das Chloroform noch deutlich rosenroth zu färben, wovon man sich leicht auf folgende Weise überzeugen kann. Man bringe das Jodkalium in ein (nicht ausgezogenes) Röhrchen von etwa 0,5 CC. Inhalt, füge so viel Wasser und angesäuertes Eisenchlorid zu, dafs das Röhrchen bis zur Hälfte damit angefüllt ist, schüttele mit einem Tropfen Chloroform und fülle dann das Röhrchen vollständig mit Wasser. Bringt man nun das verkorkte Röhrchen in wagerechter Lage vor oder über eine Porcellanfläche, so erscheint der Chloroformtropfen deutlich rosenroth.

Um mich zu überzeugen, dafs das Eisenchlorid auch in sehr grofser Verdünnung den Jodwasserstoff zersetzt, nahm ich 0,000004 Grm. Jod mit 5 CC. Wasser, brachte dazu 0,05 CC. einer sehr stark verdünnten und angesäuerten Eisenchloridlösung und schüttelte mit 2 Tropfen Chloroform. Es wurde dieses stark rosenroth gefärbt. Derselbe Versuch mit Amylum wiederholt zeigte auf's Neue die schon oben erwähnte Erscheinung; die obere Schicht war allein (orange) gefärbt.

Schliefslich glaube ich noch den Rath geben zu müssen, sich nur eines weifsen Hintergrundes zu bedienen, widrigenfalls könnte auch da Jod gefunden werden, wo keins vorhanden. Besondere Rücksicht hat man noch zu nehmen auf Zimmer mit hellgrünen Wänden, wo das Grün das Auftreten der complementären Purpurfarbe veranlassen kann.

Winterthur, den 4. Januar 1858.

Ueber einige Derivate der Nelkensäure; nach *A. Cahours* *).

Cahours hatte früher**) gefunden, dafs bei Einwirkung der Chlorverbindungen organischer Säureradicale auf Salicylwasserstoff Verbindungen entstehen, welche mit den in gleicher Weise aus der mit Salicylwasserstoff isomeren Benzoësäure sich ableitenden isomer sind, sich aber von diesen namentlich dadurch unterscheiden, dafs sie neutrale Verbindungen sind, die durch Alkalien selbst bei erhöhter Temperatur nicht zersetzt werden. Cahours hat nun, zur weiteren Aufklärung der Verhältnisse isomerer Substanzen überhaupt, untersucht, wie die der Cuminsäure isomere Nelkensäure (wenn man nämlich auch letzterer die Formel $C_{20}H_{12}O_4$ beilegt) sich gegen die Chlorverbindungen organischer Säureradicale verhält.

Diese Chlorverbindungen wirken auf Nelkensäure bei gelinder Erwärmung ein, es entwickelt sich Chlorwasserstoff und es bilden sich krystallisirbare Verbindungen, die selbst in heifser und concentrirter Kalilösung unlöslich sind, durch festes Kalihydrat aber unter Rückbildung von Nelkensäure und der der angewendeten Chlorverbindung entsprechenden Säure zersetzt werden. Während die Cuminsäure bei Einwirkung solcher Chlorverbindungen s. g. wasserfreie Doppelsäuren bildet, die in Berührung mit Kalilösung zu den einfachen Säuren sich spalten, giebt die Nelkensäure (Eugensäure) neutrale, der Einwirkung von heifser wässeriger Kalilösung widerstehende Verbindungen, welche Cahours bezeichnet :

Benzeugenyl	$C_{34}H_{16}O_6$
Tolueugenyl	$C_{36}H_{18}O_6$
Cumeugenyl	$C_{40}H_{22}O_6$.

Diese Verbindungen verhalten sich den früher beschriebenen, von dem Salicylwasserstoff sich ableitenden insofern analog,

*) Im Auss. aus Compt. rend. XLVI, 220.

**) Diese Annalen CIV, 109.

dafs sie bei dem Kochen mit wässerigem Kali (oder auch mit wässeriger Salzsäure) nicht angegriffen werden; sie widerstehen aber nicht, wie es die erwähnten Salicylverbindungen thun, der Einwirkung des Kalihydrats in der Hitze, durch welches sie gespalten werden, und auch concentrirte Schwefelsäure bewirkt diese Spaltung.

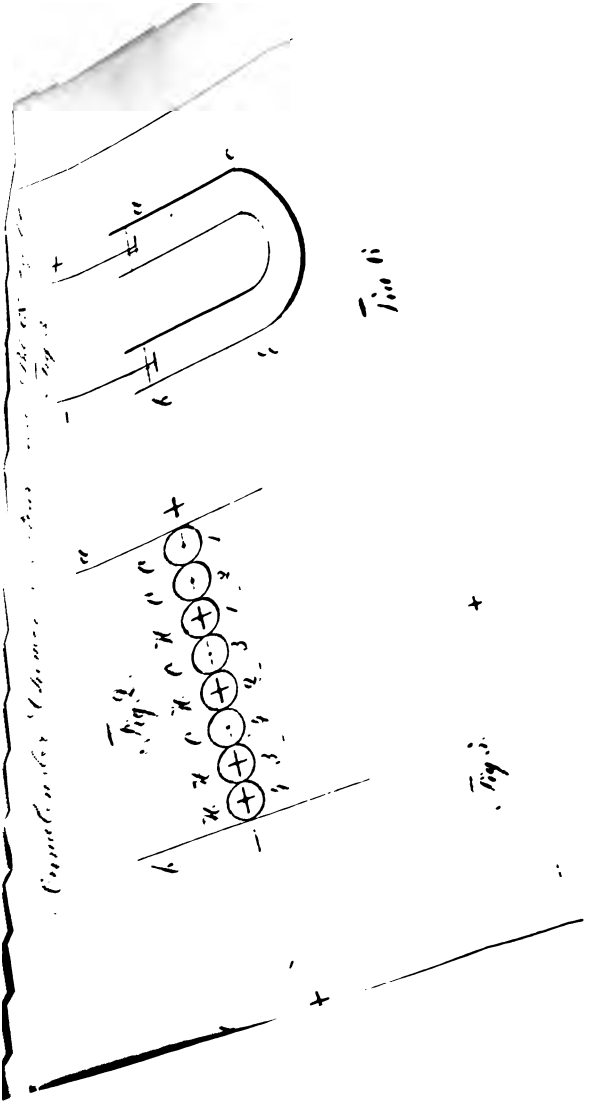
Cahours erörtert noch, wie aus derselben chemischen Verbindung, je nachdem Wasserstoff im Radical oder basischer Wasserstoff durch einen anderen, einfachen oder zusammengesetzten, Körper ersetzt wird, isomere Verbindungen von ganz verschiedenem chemischem Character gebildet werden können; seine Betrachtungen in dieser Beziehung bieten Nichts wesentlich Neues.

Ueber die Bildung von Bernsteinsäure bei der geistigen Gährung; nach *Pasteur* *).

Pasteur theilt mit, dafs bei der alkoholischen Gährung stets ein Theil des Zuckers zu Bernsteinsäure wird, deren Menge mindestens $^1/_2$ pC. von dem Gewicht des vergohrenen Zuckers beträgt. Wird die eingedampfte gegohrene Flüssigkeit neutralisirt und mit einem Silbersalz gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit verdunsten gelassen, so erhält man krystallisirte Bernsteinsäure. Einfacher noch läfst sich die Bernsteinsäure aus der eingedampften Flüssigkeit durch Aether ausziehen; ist sie von so viel Milchsäure begleitet, dafs die Krystallisation dadurch verhindert wird, so sättigt Pasteur beide Säuren mit Kalk und trennt mittelst schwachen Alkohols das unlösliche bernsteinsaure Salz vom löslichen milchsauren. — Auch in Wein fand Pasteur Bernsteinsäure.

*) Compt. rend. XLVI, 179.

Ausgegeben den 27. Februar 1858.



chenden Substanzen, und mit Erstaunen sah man
schiedene Stoffe, wie Stickstoff und Arsen in ihr

da
wi
st
th
w
fe

V
W
ge
ga
kö
w

st
M
Zu
ke
ge
un
st
st
au
Kr
be
ho
sa

Ausgegeben den 27. Februar 1858.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CV. Bandes drittes Heft.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Privatdocenten *Kekulé* in Heidelberg.

I. Ueber die organischen Arsenverbindungen;

von *Adolf Baeyer.*

Vorläufige Mittheilung.

Ueber die Constitution der organischen Arsenverbindungen herrschte selbst nach den ausführlichen Untersuchungen Bunsen's über die Kakodylreihe noch lange ein Dunkel, das durch den Mangel aller Analogieen und die unvollständige Kenntnifs des Verhaltens der dem Arsen zunächst stehenden Elemente mehr als gerechtfertigt erscheinen mufs. Das erste Licht, welches auf diese merkwürdige Körpergruppe fiel, ging von der Entdeckung der künstlichen Ammoniakbasen aus, und der Anstofs, den die Arbeiten von Wurtz und Hofmann gaben, förderte auch auf diesem Gebiete eine ungeahnte Menge entsprechender Verbindungen zu Tage. Der Auffindung metallhaltiger Ammoniake folgte in kurzer Zeit die der dem Salmiak und Ammoniumoxydhydrat entsprechenden Substanzen, und mit Erstaunen sah man so verschiedene Stoffe, wie Stickstoff und Arsen, in ihnen genau

dieselbe Rolle spielen. So schnell nun aber auch dieser Schritt gethan, so lange blieben die Ansichten der Chemiker trotz mannichfaltiger Arbeiten in dieser Richtung auf demselben Flecke stehen. Ueber die Natur des Kakodyls und seine Beziehungen zu den übrigen Arsenverbindungen war nach der Erkennung desselben als Arsendimethyl nichts geschehen, und die Betrachtung desselben als isolirtes Amid NH_2 mufste für die Theorie um so schwieriger erscheinen, je durchgreifender sich die Ansicht Platz gemacht, alle früher als Verbindungen dieses hypothetischen Radicals betrachteten Körper als substituirte Ammoniake aufzufassen. Eben so ging es mit einer ziemlich grofsen Anzahl metallhaltiger Stoffe, die in der Zwischenzeit aufgefunden waren.

Diese Umstände bewogen mich, eine Arbeit über die arsenhaltigen Verbindungen zu unternehmen, deren Resultate ich in Folgendem vorläufig mittheilen will. Zum Ausgangspunkt der Untersuchung wurde das Kakodyl gewählt, da die ausgedehnten Arbeiten Bunsen's eine kräftige Unterstützung zu versprechen schienen.

Die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf organische Säuren hat schon so viel Licht über die Natur derselben verbreitet, dafs ich damit begann, auch die Kakodylsäure mit diesem Körper zu behandeln, in der Erwartung, das Chlorid eines sauerstoffhaltigen Radicales oder das Anhydrid der Säure zu erhalten. Anstatt dessen bekam ich aber bei Anwendung besonderer Vorsichtsmafsregeln Dreifach-Chlorkakodyl, nach der Gleichung :

$$2\,PCl_5 + AsMe_2O_4H = AsMe_2Cl_3 + 2\,PCl_3O_2 + HCl.$$

Dieser schön krystallisirende Körper, den man auch direct durch Einwirkung von Chlor auf Chlorkakodyl erhält, ist eine der unbeständigsten Verbindungen in der Chemie. Bei mittlerer Sommertemperatur zersetzt er sich häufig sogar in zugeschmolzenen Röhren von einem Tage zum andern,

und bei 40 bis 50° momentan in Chlormethyl und Arsenmonomethylbichlorid : $AsMe_2Cl_3 = AsMeCl_2 + MeCl$, eine höchst interessante Reaction, auf die ich weiter unten ausführlicher zurückkommen werde.

Nach der Entstehung des Dreifach-Chlorkakodyls aus Kakodylsäure mufs man dieser die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}AsMe_2\\H\end{matrix}\right\}O_4$ geben, weil erfahrungsmäfsig der Chlorphosphor bei der Einwirkung auf Säuren nie den Sauerstoff im Radical, sondern nur den typischen zu ersetzen im Stande ist. Und in der That sprechen auch andere Gründe für diese Betrachtungsweise, die die Kakodylsäure neben die Metaphosphorsäure stellen würde. Es erhält nämlich hierdurch eine sonderbare Verbindung, die von Bunsen basisches Kakodylsuperchlorid genannt und eine Addition von Chlorwasserstoffsäure zu Kakodylsäure ist, ihre Stelle im Systeme, während sie sonst ohne Analogie wäre.

Sie gehört dann einem intermediären Typus von Wasser und Chlorwasserstoffsäure zu und bildet den Uebergang von der Kakodylsäure zum Dreifach-Chlorkakodyl, eben so wie das Monochlorhydrin in der Mitte zwischen Glycerin und Trichlorhydrin steht. In der That entsteht das basische Kakodylsuperchlorid, wie ich gefunden habe, auch aus dem Dreifach-Chlorkakodyl durch Behandlung mit Alkohol oder Wasser, und erzeugt dann von neuem, bei Entziehung der Chlorwasserstoffsäure, die Kakodylsäure. Diefs Verhalten läfst wohl keinen Zweifel darüber, dafs das Kakodyl in diesen Verbindungen ein dreibasisches Radical ist und in ihnen dieselbe Rolle spielt, wie das Propylenyl in den Glycerinverbindungen.

Typus	Kakodylsäure	Metaphosphorsäure
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}As'''Me_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}P'''O\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Typus	Basisches Kakodylsuperchlorid	Monochlorhydrin
$\left.\begin{matrix}H\\H\\HCl\\H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{As}Me_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ $\left.\begin{matrix}\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ $\left.\begin{matrix}\\Cl\end{matrix}\right\}$

Typus	Dreifach-Chlorkakodyl	Trichlorhydrin	Phosphoroxychlorid
$\left.\begin{matrix}HCl\\HCl\\HCl\end{matrix}\right\}$	$\overset{\prime\prime\prime}{As}Me_2Cl_3$	$\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5Cl_3$	$\overset{\prime\prime}{P}\Theta Cl_3$.

Zur weiteren Bestätigung dieser Ansicht versuchte ich auch die dem Dichlorhydrin und Epichlorhydrin entsprechenden Verbindungen darzustellen, bin aber zu keinem Resultate gelangt. Indessen spricht auch gerade die schwierige Bildung eines Oxychlorids für die gegebene Betrachtungsweise, da sie nach Analogie leicht stattfinden müfste, wenn in der Kakodylsäure ein sauerstoffhaltiges Radical befindlich wäre. Als ich zu dem eben erwähnten Zwecke einen Strom von Chlorwasserstoffsäure längere Zeit auf Kakodylsäure einwirken liefs, so schieden sich aus der flüssig gewordenen Substanz Oeltropfen aus, die sich bei der Analyse als Arsenmonomethylchlorid erwiesen. Die Reaction verlief vollkommen glatt nach der Gleichung :

$$AsMe_2O_4H + 3\,HCl = AsMeCl_2 + 2\,H_2O_2 + MeCl.$$

Die Leichtigkeit, mit der Chlormethyl bei dieser Zersetzung austritt, verhinderte offenbar die Bildung intermediärer Producte, oder bewirkte wenigstens ihr Zerfallen unter dem Einflusse eines Ueberschusses von Salzsäure.

Das Arsenmonomethylbichlorid bildet den Ausgangspunkt für eine Reihe von Verbindungen, die alle auf 1 At. Arsen 1 At. Methyl enthalten, und es verhält sich bei seinen Reactionen wie das Chlorid des zweibasischen Radicals AsMe. Durch Vertretung des Chlors durch Sauerstoff oder Schwefel entsteht das Arsenmonomethyl-Oxyd und -Sulfid, schön

krystallisirende Substanzen, die viel Aehnlichkeit in ihren physikalischen Eigenschaften besitzen und nicht im Geringsten den einfachen Verbindungen dieser Elemente mit dem Kakodyl gleichen. Durch Aufnahme von Sauerstoff entsteht aus dem Oxyde die zweibasische Arsenmonomethylsäure, von der ein Baryt- und Silbersalz die Zusammensetzung $AsMeO_6Ba_2$ und $AsMeO_6Ag_2$ zeigten, und die in dieser Gruppe der Kakodylsäure entspricht. Alle Verbindungen dieser merkwürdigen Reihe, welche ich untersucht habe, besitzen ausgezeichnete und sehr von den Kakodylverbindungen abweichende Eigenschaften, die sich viel mehr den des Arsentrimethyls und Phosphortrimethyls anzuschliefsen scheinen. Bei der Einwirkung des Chlors auf das Arsenmonomethylchlorid addirt sich einfach ein Molecul dieses Elements hinzu, eben so wie aus dem Einfach-Chlorkakodyl Dreifach-Chlorkakodyl entsteht und es bildet sich die Verbindung $AsMeCl_4$, Arsenmonomethyltetrachlorid. Noch unbeständiger als Dreifach-Chlorkakodyl zerfallen die Krystalle dieser Substanz schon in der Nähe des Gefrierpunkts in Chlormethyl und Chlorarsen. Diefs Zerfallen, das ganz der oben beschriebenen Zersetzung des Dreifach-Chlorkakodyls entspricht, bildet das letzte Glied einer Reihe von Reactionen, die sich vom Arsentetramethyliumchlorid bis zum Chlorarsen herab verfolgen läfst.

Wie nämlich das Teträthylammoniumjodür in Triäthylamin und Jodäthyl zerfällt, so ist es auch höchst wahrscheinlich, dafs das Arsentetramethyliumchlorid sich entsprechend in Arsentrimethyl und Chlormethyl zerlegt. Leider haben zwar die Untersuchungen über die organischen Arsenverbindungen diesen Punkt unberücksichtigt gelassen, indessen rechtfertigt sich wohl diese Annahme vollkommen durch die wunderbar grofse Aehnlichkeit, die alle diese Verbindungen zeigen, mögen sie nun Stickstoff, Phosphor oder Arsen enthalten.

Das Arsentrimethyl*) verbindet sich direct mit Chlor; über das Verhalten des Chlorids in der Hitze ist aber nur angegeben, dafs es sich zersetzt, und man kann nur der Analogie nach vermuthen, dafs dabei Chlorkakodyl und Chlormethyl entsteht. Diese bis hier noch theilweise hypothetische Reihenfolge von Reactionen ist nun von Chlorkakodyl bis zum Chlorarsen thatsächlich nachgewiesen worden. Ich habe oben gezeigt, wie sich Chlorkakodyl mit 2 At. Chlor zu Dreifach-Chlorkakodyl verbindet, das beim Erhitzen in Chlormethyl und Arsenmonomethylchlorid zerfällt, und die Entstehung des Arsenmonomethyltetrachlorids aus letzterem nachgewiesen, welches durch Entweichen von Chlormethyl in das letzte Glied der Reihe, in Chlorarsen, übergeht.

AsMeMeMeMeCl	AsMeMeMe
AsMeMeMeClCl	AsMeMeCl
AsMeMeClClCl	AsMeClCl
AsMeClClClCl	AsClClCl.

Durch Einwirkung von Brom auf eins der Chloride der rechten Columne kann man offenbar die Reihe mannichfach modificiren und ein Chlor nach dem andern durch Brom vertreten lassen. Ich erhielt z. B. durch Einwirkung von Brom auf Chlorkakodyl eine Verbindung $AsMe_2ClBr_2$, die sich unter Entwickelung von Bromäthyl in Arsenmonomethylchlorobromid AsMeClBr verwandelte, das durch weitere Aufnahme von Brom $AsMeClBr_3$ gab, welches sich endlich mit Leichtigkeit in Brommethyl und $AsClBr_2$ umsetzte.

*) Ich nehme im Folgenden, der Kürze halber, nicht darauf Rücksicht, ob eine Verbindung mit Methyl, Aethyl oder Amyl mit Chlor, Brom oder Jod dargestellt ist, da dies für unseren Zweck gleichgültig ist.

AsMeMeClBrBr
AsMeClBrBrBr

AsMeMeCl
AsMeClBr
AsClBrBr.

Auch bei den dem Arsen nahe stehenden Elementen, dem Antimon, Wismuth und Phosphor, findet man viele Glieder unserer Reihe vertreten, und sie würde wahrscheinlich auch bei ihnen durch eine ausgedehntere Untersuchung in gleicher Vollständigkeit zu Tage gefördert werden. Von den Verbindungen des Antimons ist das Antimontetramethyliumchlorid, das Antimontrimethyl nebst seinem Chlorid und das Chlorantimon bekannt.

Merck hat die hier angenommene Constitution des Antimontrimethylchlorids in Zweifel zu ziehen gesucht und zu diesem Zwecke das Jodid der entsprechenden Aethylverbindung einer näheren Untersuchung unterworfen. Er betrachtet dasselbe als jodwasserstoffsaures Jodstibäthyl, $SbAe_3J$, HJ, eine Verbindung, die eben so wie ihr einer Bestandtheil, das Jodstibäthyl, nicht nur ohne alle Analogie ist, sondern auch im Widerspruch mit allgemein herrschenden Ansichten steht. Die Untersuchung der entsprechenden Verbindungen des Phosphors von Cahours und Hofmann, und die Bestätigung der alten Formel scheint mir die weitere Besprechung dieser Frage überflüssig zu machen. Beim Wismuth ist aufser dem Chlorwismuth das Wismuthtriäthyl, das Chlorid desselben und das Bisäthylbichlorid dargestellt, welches dem Arsenmonomethylchlorid entspricht. Vom Phosphor kennen wir aufser dem Chlorphosphor genauer das Phosphortetramethyliumchlorid, das Phosphortrimethyl nebst der Chlorverbindung desselben, und die Existenz einer dem Kakodyl entsprechenden Verbindung ist von Paul Thénard und letzthin von Cahours und Hofmann beobachtet worden.

Wenn man hiernach auch bei den eben besprochenen Elementen erwarten kann, dafs sie Reihen von ähnlicher

Vollständigkeit liefern werden, wie das Arsen, so ist dieſs doch beim Stickstoff, der sonst in vielen Beziehungen zu unserer Gruppe steht, weniger wahrscheinlich. Die grofse Verwandtschaft zum Chlor, die eine der characteristischsten Eigenschaften jener Stoffe ist, findet sich beim Stickstoff nur noch in sehr geringem Grade, und es ist bekannt, mit welcher Leichtigkeit sich der Chlorstickstoff in seine Elemente zerlegt. Nichtsdestoweniger existirt doch auch hier ein vermittelndes Glied zwischen dem Triäthylamin und dem Chlorstickstoff, das von Wurtz dargestellte Bichloräthylamin. Durch Einwirkung von Chlor auf diese Substanz, die durch Chlor aus einer wässerigen Lösung von Aethylamin in ölartigen Tropfen ausgeschieden wird, erhielt derselbe Krystalle, die nicht näher untersucht wurden, aber wahrscheinlich die Zusammensetzung $NAeCl_4$ haben. Mir war es bis jetzt leider unmöglich, letzteren Stoff in hinreichender Menge für eine nähere Untersuchung zu erhalten; er müfste offenbar beim Erhitzen in Chlormethyl und Chlorstickstoff zerfallen.

In der folgenden Uebersicht ist die Reihe für alle Elemente der Stickstoffgruppe durchgeführt, und die bereits bekannten Verbindungen sind mit * bezeichnet.

*AsMeMeMeMeCl	*AsMeMeMe
*AsMeMeMeClCl	*AsMeMeCl
*AsMeMeClClCl	*AsMeClCl
*AsMeClClClCl	*AsClClCl.
*SbMeMeMeMeCl	*SbMeMeMe
*SbMeMeMeClCl	*SbMeMeCl
SbMeMeClClCl	SbMeClCl
SbMeClClClCl	*SbClClCl.
BiMeMeMeMeCl	*BiMeMeMe
*BiMeMeMeClCl	BiMeMeCl
BiMeMeClClCl	*BiMeClCl
BiMeClClClCl	*BiClClCl.

*PMeMeMeMeCl	*PMeMeMe
*PMeMeMeClCl	PMeMeCl
PMeMeClClCl	PMeClCl
PMeClClClCl	*PClClCl.
*NMeMeMeMeCl	*NMeMeMe
NMeMeMeClCl	NMeMeCl
NMeMeClClCl	*NMeClCl
NMeClClClCl	*NClClCl

Die Uebersicht, die wir so eben gegeben, umfafst eine grofse Anzahl von Verbindungen, deren eine Hälfte dieselbe Anzahl von Atomen wie der Salmiak besitzt, während die andere in gleicher Beziehung zum Ammoniak steht. Aber es ist nicht nur diese äufserliche, numerische Uebereinstimmung, die die einzelnen Glieder verbindet, auch in physikalischer und chemischer Beziehung findet eine innige Verwandtschaft zwischen denselben statt. Alle Verbindungen des Salmiaktypus sind feste Körper und können nur in diesem Aggregatzustande bestehen, während die vom Typus Ammoniak sich ohne Zersetzung verflüchtigen lassen. Dieselbe Reaction führt jedes einzelne Glied der einen Reihe in das entsprechende der anderen über, und erlaubt uns, vom Arsentetramethyliumchlorid bis zum Chlorarsen die Umwandelung Stufe für Stufe zu verfolgen. Und wie uns so das Chlor in den Stand gesetzt hat, die Reihe hinabzusteigen, so können wir mit Hülfe eines Körpers von demselben Typus aber entgegengesetzten Verwandtschaften dieselben Verbindungen in umgekehrter Reihenfolge wieder hinauf verfolgen. Läfst man nämlich Zinkmethyl oder Aethyl nach einer von Cahours und Hofmann beim Phosphor zuerst angewendeten Methode auf ein Chlorid der Ammoniakreihe einwirken, so erhält man, je nach der Combination derselben, Arsentrimethyl oder ein beliebig äthylirtes Product, und man kann

so innerhalb des Radicales Veränderungen eintreten lassen, die den durch Brom aufserhalb desselben hervorgebrachten Modificationen entsprechen. Die Reaction verläuft übrigens gerade eben so, wie die genannten Chemiker beim Phosphor beobachtet haben: es bildet sich unter heftiger Erhitzung eine fest werdende Verbindung von Chlorzink mit Arsentrimethyl, die mit Kalilauge behandelt letztere Substanz in Freiheit setzt.

Es waren offenbar ähnliche genetische Reihen, deren Idee Dumas vorschwebte, als er die organischen Verbindungen in mechanische Typen zusammenfafste, und es ist nur der zu weiten und unbestimmten Ausdehnung dieser Idee zuzuschreiben, wenn seine geistvolle Anschauung bisher nicht fruchtbarer gewesen ist. Man hat in dieser Weise auch die Stoffe, mit deren Betrachtung wir uns bisher beschäftigt haben, zusammengestellt, und gerade darin Analogieen zu finden geglaubt, wo diese durch den Eintritt von Elementen anderer Natur unterbrochen werden. Ich erinnere an die Reihen, welche Frankland bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über das Zinkäthyl gegeben, in denen er die Verbindungen der Metalle mit dem Sauerstoff und den Alkoholradicalen parallelisirt, während letztere dem Wasserstoff und nicht dem Sauerstoff analog sind. Die Uebersichtlichkeit, die hierdurch erlangt wird, ist rein äufserlich, sie verschwindet sogleich, wenn man die richtige Atomgröfse des Sauerstoffs annimmt, und die Formeln, die eine ungerade Anzahl von Atomen desselben enthalten, verdoppelt.

Man kennt übrigens in der organischen Chemie auch andere Reihen, deren Glieder durch dieselbe Reaction wie die der Arsenreihe mit einander verknüpft und in gleicher Vollständigkeit bekannt sind. Das ölbildende Gas fixirt z. B. auch zwei At. Chlor und läfst dann Chlorwasserstoffsäure austreten, und dieser Vorgang wiederholt sich auch hier wie

beim Arsen so lange, bis aller Wasserstoff durch Chlor vertreten ist. Der einzige Unterschied besteht darin, dafs weingeistiges Kali den Austritt von Chlorwasserstoffsäure veranlafst, während das Chlormethyl aus den Arsenverbindungen durch Wärme ausgetrieben wird.

Dem näheren Studium der dem ölbildenden Gase entsprechenden Reihen verdanken wir die gröfsten Fortschritte der neueren Chemie. Durch Einwirkung der Chloride dieser Verbindungen auf Körper von anderem Typus und contrastirenden Eigenschaften ist man im Stande gewesen, den mit dem Chlor verbundenen Rest in andere Gruppen einzuführen. Und man hat so Reihen von Verbindungen erhalten, deren Radicale noch dieselbe Basicität zeigen, die sie in den Chloriden besessen. Ich erinnere z. B. an das Propylen, das Allyl und das Radical des Glycerins, Kohlenwasserstoffe, deren Chloride in derselben Beziehung zu einander stehen, wie das Arsen-Mono- und trimethylchlorid zu dem Ein- und Dreifach-Chlorkakodyl.

$As^{'}Me_4 . Cl$	$C_6^{'}H_7 . Cl$
$As^{''}Me_3 . Cl_2$	$C_6^{''}H_6 . Cl_2$
$As^{'''}Me_2 . Cl_3$	$C_6^{'''}H_5 . Cl_3$
$As^{'}Me_2 . Cl$	$C_6^{'}H_5 . Cl$
$As^{''}Me . Cl_2$	$C_6^{''}H_4 . Cl_2$?

Und so sehen wir die organischen Verbindungen des Arsens sich eben so einfach und natürlich an einander reihen, wie die Abkömmlinge der Alkoholradicale. Je nach der Anzahl der im Typus vorhandenen Chloratome zeigt der mit dem Chlor verbundene Rest eine paare oder unpaare Basicität. Das Arsentrimethylchlorid giebt entsprechende Verbindungen mit 2 At. Sauerstoff und Schwefel, der Rest des Chlorkakodyls verhält sich einbasisch, der des Dreifach-Chlorkakodyls dreibasisch — z. B. in der Kakodylsäure —, und wir

haben hier zwei eben so neben einander herlaufende Reihen, wie beim Allyl und Glycerin. Das Arsenmonomethylchlorid ist wieder zweibasisch, und das Arsen verhält sich, soweit es bekannt ist, wie ein dreibasisches Element. Bei dem Wismuth, Antimon und Phosphor ist alle Wahrscheinlichkeit für ein durchgängig gleiches Verhalten vorhanden, aber beim Stickstoff mufs es weniger gewifs erscheinen. Bei Versuchen, die ich hierüber angestellt habe, zeigte denn auch das Bichloräthylamin ein dem Arsenmonomethylchlorid gerade entgegengesetztes Verhalten. Wir haben oben gesehen, dafs bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsenmonomethylchlorid Arsenmonomethylsulfid und Chlorwasserstoffsäure entstehen; durch dasselbe Reagenz entsteht aber aus dem Bichloräthylamin salzsaures Aethylamin, und Schwefel wird abgeschieden.

$$AsMeCl_2 + H_2S_2 = AsMeS_2 + 2\,HCl$$

$$NAeCl_2 + 2\,H_2S_2 = NAeH_3Cl + HCl + 2\,S_2.$$

Die Reaction geht in diesem Falle im umgekehrten Sinne, offenbar durch die grofse Neigung des Stickstoffs, eine Ammoniakverbindung zu erzeugen, veranlafst. Es wäre interessant, diese Versuche unter Umständen anzustellen, wo eine solche Wiedererzeugung des Aethylamins unmöglich gemacht wäre, obgleich das sonstige Verhalten des Stickstoffs gerade nicht eine grofse Beständigkeit der so zu erhaltenden Verbindungen zu versprechen scheint. Es ist nämlich offenbar gerade diese Neigung des Stickstoffs, sich mit dem Wasserstoff und überhaupt mit positiven Radicalen zu verbinden, der Grund gewesen, weshalb die Chemiker so lange die durchgreifende Analogie der Reaction zwischen diesem Elemente und den übrigen Gliedern der Gruppe übersehen haben.

II. Bildung von Acetamid aus essigsaurem Ammoniak; von Dr. *Kündig.*

Man erhielt bisher das Acetamid nur nach der von Dumas, Malaguti und Leblanc angegebenen Methode, indem man wässeriges Ammoniak auf Essigsäureäther einwirken liefs, wobei wochenlanges Zusammenstehen nothwendig ist, wenn man nicht die Reaction durch Einwirkung des Sonnenlichtes beschleunigt. Buckton und Hofmann kürzen die Operation dadurch ab, dafs sie das Gemenge in geschlossenen Gefäfsen erhitzen. Die Bildung von Acetamid durch Einwirkung von Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid auf Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak ist zur Darstellung nicht geeignet.

Dafs aus essigsaurem Ammoniak durch Wasserverlust direct Acetamid entsteht, ist, wie mir scheint, seither eben so wenig beobachtet worden, als eine analoge Bildung der Amide einbasischer Säuren überhaupt. Ich habe nun gefunden, dafs eine solche Umwandlung des essigsauren Ammoniaks in Acetamid mit Leichtigkeit vor sich geht, so dafs bei einfacher Destillation des essigsauren Ammoniaks ein Theil desselben durch Wasserverlust in Acetamid übergeht; selbst mit gröfster Vorsicht und unter fortwährendem Abkühlen dargestelltes Ammoniaksalz liefert bei solcher Behandlung beträchtliche Mengen von Acetamid. Bei diesen Destillationen entweicht anfangs sehr viel Ammoniak, bei 160° etwa bleibt das Thermometer dann längere Zeit constant und es geht ein saures Destillat über, wahrscheinlich saures essigsaures Ammoniak, das aber selbst durch Abkühlen nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Sobald das Thermometer über 160° steigt, enthält das Destillat viel Acetamid, welches bei wenig höheren Temperaturen schon im Kühlrohr

krystallisirt; was über 190° übergeht ist nahezu reines Acetamid. Bei diesen Destillationen und bei Darstellung des Acetamids nach der gewöhnlichen Methode stieg das Thermometer nie über 218°, während Buckton und Hofmann*) angeben, dafs der über 260° übergehende Theil als reines Acetamid zu betrachten sei. Eine sorgfältig ausgeführte Siedepunktsbestimmung ergab bei Anwendung der Kopp'schen Correcturen einen Siedepunkt von 222°, übereinstimmend mit den früheren Angaben von Dumas, Malaguti und Leblanc (221°). Irrthümlicherweise geben einige Lehrbücher, wie Gmelin, Limpricht und Schlofsberger, den Siedepunkt zu 121° an.

Die Ausbeute an Acetamid wird durch Zusatz von Alkohol nicht vermehrt, sie ist auch nicht gröfser, wenn ein mit Ammoniakgas gesättigtes Gemenge von absolutem Alkohol mit Eisessig in geschlossenen Gefäfsen längere Zeit auf 100° erwärmt wird, dagegen scheinen dabei Spuren von Aethylamin zu entstehen. Die gröfste Menge von Acetamid wird erhalten, wenn man getrocknetes Ammoniakgas einige Stunden lang durch absoluten Eisessig leitet, während dieser in einem mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen Apparat anfänglich abgekühlt, später bis zu beginnendem Sieden erhitzt wird. Bei nachheriger Destillation erhielt ich über $^1/_4$ des angewandten Eisessigs als Acetamid, so dafs mir diese Methode zur Darstellung geeignet erscheint, wenn es sich darum handelt, in kurzer Zeit Acetamid zu gewinnen, zumal da der von Buckton und Hofmann benutzte Apparat den meisten Chemikern nicht zur Verfügung steht.

*) Diese Annalen C, 131.

III. Ueber die Constitution des Knallquecksilbers;

von *Aug. Kekulé.*

Vor einiger Zeit*) habe ich die Ansicht zu begründen gesucht, das Knallquecksilber sei eine dem Typus des Acetonitrils oder des Chloroforms zugehörige Nitroverbindung; seine rationelle Formel sei :

$$C_2(NO_4)C_2NHg_2 = C_4Hg_2(NO_4)N.$$

Die Einwirkung des Chlors auf Knallquecksilber, wobei Quecksilberchlorid, Chlorcyan und Chlorpikrin entsteht, und das Zerfallen des Knallquecksilbers zu Schwefelcyanammonium und Kohlensäure**) bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff, führte ich als wesentliche Stützen dieser Ansicht auf.

Gleichzeitig mit meiner Notiz über diesen Gegenstand veröffentlichte Schischkoff eine vorläufige Mittheilung***) über einige Abkömmlinge der Isocyanursäure, die er seitdem ausführlicher beschrieben hat†). Er theilt bei dieser Gelegenheit eine andere Betrachtungsweise des Knallquecksilbers mit. Da nämlich aus Knallquecksilber unter Austritt von Cyansäure (oder den Elementen derselben) Isocyanursäure entsteht, so hält er die Knallsäure für Isocyanursäure + Cyansäure; und da die Isocyanursäure selbst von ihm als Nitroacetonitril + Cyansäure betrachtet wird, so ist die Knallsäure = Nitroacetonitril + 2 Cyansäure :

---

*) Diese Annalen CI, 200.

**) Versuche zur quantitativen Bestimmung der, bei Einwirkung von Schwefelbaryum oder Schwefelwasserstoffschwefelbaryum auf Knallquecksilber gebildeten Kohlensäure hatten mir früher stets weniger Kohlensäure gegeben, als der Formel nach hätte erwartet werden sollen; ich habe seitdem gefunden, dafs dabei ein Theil der Knallsäure zu Isocyanursäure wird, die von dem angewandten Sulfid nicht weiter angegriffen wird und so den Verlust an Kohlensäure veranlafst.

***) Diese Annalen CI, 213; Compt. rend. XLIV, 14.

†) Ann. ch. phys. XLIX, 310.

Isocyanursäure	Knallsäure
$\left.\begin{matrix}C_4H_2NO_4N\\C_2NO_2H\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}C_4H_2(NO_4)N\\C_2NO_2H\\C_2NO_2H.\end{matrix}\right.$

Man sieht leicht, dafs Schischkoff's Ansicht sich von der meinigen wesentlich in zwei Punkten unterscheidet : sie legt dem Knallquecksilber einerseits die doppelte Moleculargröfse bei und sie nimmt zweitens an, $^1/_4$ des Stickstoffs sei im Knallquecksilber als Nitrogruppe enthalten, während nach meiner Ansicht die Hälfte des Stickstoffs im Knallquecksilber als solche Nitrogruppe anzunehmen ist.

Es lag nahe, zu versuchen, ob über den zweiten Punkt auf analytischem Weg Aufschlufs erhalten werden könne. Man weifs, dafs der Stickstoff der Nitrogruppe eigenthümliche Reactionen zeigt, dafs er z. B. beim Verbrennen mit Natronkalk nicht, oder wenigstens nur sehr unvollständig in Ammoniak übergeführt wird. Obgleich des letzteren Umstandes wegen genaue Resultate nicht erwartet werden konnten, führte ich doch zwei Bestimmungen nach dieser Methode aus, und fand 6,29 und 6,21 pC. Stickstoff. Nach Schischkoff's Formel hätte man $^3/_4$ vom Stickstoffgehalt, also 7,4 pC. erhalten müssen, nach der von mir vorgeschlagenen Formel 4,9 pC.; die gefundenen Zahlen liegen also genau in der Mitte zwischen den aus den beiden Formeln hergeleiteten. Nichts desto weniger sprechen die Bestimmungen gegen Schischkoff's Formel, denn die Methode kann auf keinen Fall zu wenig, sie mufs vielmehr zu viel Stickstoff geben, weil alle Nitrokörper bei solchen Verbrennungen einen Theil ihres Stickstoffs in Form von Ammoniak abgeben.

Ich habe noch verschiedene analytische Versuche in der Richtung angestellt, bin aber nicht im Stande gewesen, eine Methode aufzufinden, die hinreichend stimmende Resultate gegeben hätte. Die einzige Reaction, bei welcher der Stickstoff des Knallquecksilbers, so wie es die von mir

vorgeschlagene Formel verlangt, in zwei verschiedenen Formen zu gleichen Aequivalenten austritt, scheint die Einwirkung von Schwefelwasserstoff zu sein, bei welcher, wie ich früher zeigte, Schwefelcyanammonium erhalten wird, so dafs also die eine Hälfte des Stickstoffs als Cyan, die andere als Ammoniak (welches offenbar durch Reduction der Nitrogruppe entstanden ist) austritt.

Eine wesentliche Stütze meiner Ansicht über die Constitution der Knallsäure finde ich in der Einwirkung des Broms auf Knallquecksilber. Ich habe früher schon mitgetheilt, dafs dabei keine Kohlensäure gebildet wird ich habe den Versuch seitdem öfter wiederholt und in vielen Fällen keine, in anderen höchst unbedeutende Mengen von Kohlensäure erhalten. Bei dieser Einwirkung wird nun neben Quecksilberbromid ein Körper erzeugt, der dem Chlorpikrin analog ist; die Reaction geht aber nicht so weit, wie bei Einwirkung des Chlors, es entsteht nicht das dem Chlorpikrin entsprechende Brompikrin unter Austritt von Bromcyan, es wird vielmehr ein Körper erhalten, welcher das Cyan noch enthält und betrachtet werden kann als Knallquecksilber, in dem geradezu das Hg durch Br ersetzt ist :

$$\text{Knallquecksilber} = C_2NO_4C_2NHg_2$$
$$\text{Neuer Körper} = C_2NO_4C_2NBr_2.$$

Man erhält diesen Körper leicht, indem man Brom auf unter Wasser befindliches Knallquecksilber einwirken läfst, und, sobald die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet, abdestillirt. Mit den Wasserdämpfen geht ein dem Chlorpikrin ähnlich riechendes Oel über, dessen erste Theile von überschüssigem Brom gefärbt sind; die späteren Theile des Destillates sind farblos und erstarren bisweilen schon im Kühlrohr, oder wenigstens in der Vorlage, besonders leicht beim Schütteln mit kaltem Wasser, zu farblosen Krystallen. Die ersten flüssig bleibenden Antheile des Destillates geben,

wenn sie mit Quecksilber vom Brom befreit nochmals destillirt werden, ein ebenfalls farbloses Oel, aus welchem bisweilen beim Erkälten, jedenfalls bei längerem Stehen oder langsamem Verdunsten sich grofse Krystalle absetzen. In Wasser ist diese Substanz völlig unlöslich; aus Aether und aus Alkohol, in welchen sie sich leicht löst, kann sie durch Verdunsten umkrystallisirt werden und stellt dann völlig farblose, wohl ausgebildete glänzende Krystalle dar, die einen dem Chlor- oder Brompikrin höchst ähnlichen Geruch besitzen und so flüchtig sind, dafs selbst die bei gewöhnlicher Temperatur entwickelten Dämpfe die Augen heftig angreifen. Mit Wasser kann die Substanz unverändert destillirt werden; für sich erhitzt schmilzt sie bei 50° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; bei 130° bis 135° beginnt das Sieden, aber gleichzeitig tritt Zersetzung ein, die Substanz wird gelb, entwickelt Gasblasen und stöfst braune Dämpfe aus, in welchen leicht Oxyde des Stickstoffs nachgewiesen werden können. Wenn man die gebildeten Dämpfe stark erhitzt, tritt Explosion ein, ähnlich wie sie nach der Beobachtung von Stenhouse bei dem Brompikrin und nach meinen Erfahrungen bei dem Chlorpikrin erfolgt. Bei längerem Kochen mit Kali und Eisenoxydoxydulsalz giebt selbst die wiederholt umkrystallisirte Substanz deutliche Cyanreaction.

Die Analyse gab folgende Resultate:

1) direct erhaltene Substanz: 0,1810 Grm. gaben 0,2680 Grm. AgBr;
   0,4378 Grm. gaben 0,1638 Grm. CO_2 (und 0,0120 Grm. HO);
2) aus Alkohol umkrystallisirte Substanz:
   0,3426 Grm. gaben 0,5306 Grm. AgBr;
   0,3639 Grm. gaben 0,1298 Grm. CO_2 (und 0,0102 Grm. HO),

woraus sich die oben mitgetheilte Formel herleitet.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_4	24	9,84	10,20	9,73
N_2	28	11,47	—	—
O_4	32	13,11	—	—
Br_2	160	65,58	63,01	65,90.
	244	100,00		

Ich schlage vor, die Substanz Dibromnitroacetonitril oder Cyandibrompikrin zu nennen, um an die Beziehungen zu erinnern, welche der Körper zu dem Acetonitril und zum Brompikrin zeigt. Er gehört in der That der früher mitgetheilten Reihe an, die ich hier nochmals mittheile, weil auch zwei von Schischkoff in neuester Zeit dargestellte Verbindungen ihr zugehören und weil gerade diese neuentdeckten Substanzen den Zusammenhang zwischen dem Knallquecksilber und den weniger complicirt zusammengesetzten Körpern der Reihe vermitteln.

Grubengas	C_2HHHH	
Chloroform	$C_2HClClCl$	
Nitroform	$C_2HNO_4NO_4NO_4$	
Chlorpikrin	$C_2NO_4ClClCl$	
Marignac's Oel . . .	$C_2NO_4NO_4ClCl$	
Acetonitril	C_2HHHC_2N	$= C_4H_3N$
Trichloracetonitril .	$C_2ClClClC_2N$	$= C_4Cl_3N$
Trinitroacetonitril .	$C_2NO_4NO_4NO_4C_2N$	$= C_4(NO_4)_3N$
Dibromnitroacetonitril	$C_2NO_4BrBrC_2N$	$= C_4(NO_4)Br_2N$
Knallquecksilber . .	$C_2NO_4HgHgC_2N$	$= C_4(NO_4)Hg_2N.$

Man kann alle diese Körper Einer Reihe, einem mechanischen Typus zuzählen; alle enthalten dieselbe Anzahl von Atomen, wenn man die Nitrogruppe und das Cyan als den Elementen analoge Radicale betrachtet; in den individuellen Eigenschaften zeigen sie dabei grofse Verschiedenheiten, die durch die Verschiedenheit der dynamischen Natur der einge-

tretenen Elemente veranlafst sind. Einen Theil jener Körper, die nämlich, welche Cyan enthalten, kann man zu einer besonderen Gruppe vereinigen, als deren Repräsentant das Acetonitril erscheint; mit demselben Rechte indefs, mit welchem dieses als Cyanmethyl betrachtet wird, können auch die übrigen Körper der Gruppe als cyanhaltige Derivate des Typus C_2H_4 angesehen werden. Während das Grubengas ein indifferenter Körper ist, verhält sich das (demselben Typus zugehörige) Chlormethyl wie das Chlorid eines *einatomigen*, das Chloroform, in manchen Reactionen wenigstens, wie das Chlorid eines *dreiatomigen* Radicals; der Contrast in der chemischen Natur des Chlors gegenüber der des Wasserstoffs ist die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens, und die Anzahl der Chloratome bedingt die Basicität des als Radical erscheinenden Restes. In ähnlicher Weise ist die chemische Natur der Nitrogruppe die Veranlassung, dafs, wie Schischkoff gezeigt hat, das Nitroform*) die Rolle einer Säure spielt; in ähnlicher Weise sehen wir auch das Knallquecksilber sein Metall am leichtesten gegen andere Metalle austauschen; aber es gelingt nichtsdestoweniger, das Quecksilber und selbst das Cyan durch Brom oder Chlor zu ersetzen und so Körper darzustellen, die ihrer chemischen Natur und Zusammensetzung nach den Zusammenhang zwischen dem Knallquecksilber und den einfachsten Verbindungen dieses Typus erkennen lassen.

Die Natur des neben dem Dibromnitroacetonitril entstehenden Oeles habe ich nicht mit Sicherheit nachweisen können; seinen Eigenschaften nach ist es wohl gröfstentheils

---

*) Diese Annalen CIII, 364; Compt. rend. XLV, 144.

Brompikrin, das durch Einwirkung eines Ueberschusses von Brom erzeugt wird; wenigstens habe ich beobachtet, dafs Knallquecksilber mit stark überschüssigem Brom behandelt eine geringere Ausbeute an Krystallen liefert, und dafs das Dibromnitroacetonitril bei Behandlung mit Brom oder Chlor, ohne Bildung von Kohlensäure, öhartige Körper liefert, die offenbar Brompikrin und Chlorpikrin sind.

Ich habe versucht, eine dem Dibromnitroacetonitril entsprechende Jodverbindung darzustellen, indem ich Jod zu in Alkohol vertheiltem Knallquecksilber brachte; es wird dabei leicht Quecksilberjodid gebildet und beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleiben neben Quecksilberjodid farblose jodhaltige Krystalle, welche dem Chlorpikrin ähnlich riechen; es gelang indefs nicht, die so erhaltene Substanz in reinem Zustand darzustellen.

Da die Bildung des Dibromnitroacetonitrils aus Knallquecksilber ohne Auftreten von Kohlensäure erfolgt und da dieser Körper seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach sich eng an das Chlorpikrin anschliefst, halte ich es für erwiesen, dafs die Moleculargröfse des Knallquecksilbers ausgedrückt wird durch die Formel:

$$C_4N_2O_4Hg_2,$$

und ich glaube, dafs die rationelle Formel:

$$C_2(NO_4)(C_2N)Hg_2$$

am besten Rechenschaft giebt von dem chemischen Verhalten des Knallquecksilbers und von den Beziehungen, in welchen es zu andern Substanzen steht.

Es schien mir von Interesse, die Einwirkung des Broms auch auf Isocyanursäure zu versuchen. Setzt man zu einer wässerigen Lösung von isocyanursaurem Kali Brom, so tritt Erwärmung ein, und es entweicht, wenn die Lösung hinlänglich concentrirt war unter förmlichem Aufbrausen, eine reichliche Menge von Kohlensäure. Gleichzeitig scheiden sich

ölige Tropfen aus, welche, wenn Brom im Ueberschufs eingewirkt hatte, nicht zum Krystallisiren gebracht werden können; während das bei Einwirkung von weniger Brom erhaltene Oel nach der Destillation beim Verdunsten Krystalle liefert, die offenbar Dibromnitroacetonitril sind. Die Bildung der Kohlensäure bei dieser Einwirkung zeigt offenbar, dafs die Isocyanursäure complicirter zusammengesetzt ist, wie die Knallsäure. Enthielte die Knallsäure, wie Schischkoff meint, 2 Cyansäure + 1 Nitroacetonitril, die Isocyanursäure: 1 Cyansäure + 1 Nitroacetonitril, so müfste das Knallquecksilber nothwendig mehr Kohlensäure liefern wie die Isocyanursäure, während es nach meinen Versuchen, bei Anwendung reiner Materialien, keine oder nur Spuren von Kohlensäure liefert.

IV. Bildung von Glycolsäure aus Essigsäure; von *Demselben.*

R. Hoffmann*) bespricht in seiner Untersuchung über die Monochloressigsäure eine eigenthümliche Zersetzung der monochloressigsauren Salze, bei welcher Chlormetall gebildet wird, während die vorher neutrale Flüssigkeit saure Reaction annimmt. Er kam über die Natur der dabei entstehenden Säure nicht zu bestimmten Resultaten, da er aber fand, dafs weder Kohlensäure, noch Ameisensäure, noch Essigsäure, noch Oxalsäure gebildet wird, hielt er es für wahrscheinlich: „dafs überhaupt nur Chlormetall austritt und der Rest der organischen Gruppe als ein Ganzes, wahrscheinlich unter Wasser-

*) Diese Annalen CII, 12.

aufnahme, vereinigt bleibt und von neuem eine Säure bildet, welche die Zusammensetzung der Glycocollsäure haben und etwa nach der Formel :

$$C_4H_2ClMO_4 + H_2O_2 = C_4H_4O_6 + MCl$$

entstehen könnte."

Der Gegenstand schien mir vom theoretischen Gesichtspunkt aus hinlängliches Interesse zu haben, um ihn weiter zu verfolgen. Die im nachfolgenden beschriebenen Versuche, zu welchen mein Freund Hoffmann mir sämmtliche von seiner Untersuchung herrührende Präparate zur Verfügung stellte, haben diese Vermuthung völlig bestätigt; sie haben gezeigt, dafs in der That aus der Essigsäure Glycolsäure erhalten werden kann. Es ist diefs, meines Wissens, das erste Beispiel der Bildung einer *zweiatomigen* Säure aus einer *einatomigen* Säure der Essigsäuregruppe; in der Reihe dieser Säuren genau das, was die Bildung des Glycols aus Alkohol in der Reihe der entsprechenden Alkohole ist; und es bietet diese Reaction für die Theorie noch besonderes Interesse, weil sie deutlich zeigt, dafs durch Eintritt von Chlor und resp. Austritt von Wasserstoff aus dem *einatomigen* Radical der Essigsäure, das *zweiatomige* Radical der Glycolsäure entsteht, gerade so wie aus dem *einatomigen* Radical des Alkohols das *zweiatomige* Radical des Glycols erhalten werden kann. Die Glycolsäure steht dieser Bildung nach zur Essigsäure in der That in derselben Beziehung, wie das Glycol zum Alkohol :

Alkohol	Essigsäure
$C_4H_5\{O_2$	$C_4H_3O_2\{O_2$
H	H
Glycol	**Glycolsäure**
$C_4''H_4\{O_4$	$C_4''H_2O_2\{O_4,$
H_2	H_2

während Wurtz*) bereits gezeigt hat, dafs sie aus dem Glycol durch dieselben Reactionen erhalten werden kann, wie die Essigsäure aus Alkohol.

Monochloressigsaures Kali verhält sich beim Erhitzen genau so, wie es Hoffmann angegeben hat: das weifse lufttrockene Salz wird bei längerem Erhitzen auf 110 bis 120° feucht, färbt sich gelblich und nimmt saure Reaction an. Bei Behandeln mit kaltem Wasser wird viel Chlorkalium und gleichzeitig Glycolsäure ausgezogen, und es bleibt in verhältnifsmäfsig geringer Menge ein weifses Pulver ungelöst, welches in heifsem Wasser etwas löslich ist und beim Erkalten zum Theil wieder ausfällt. Ich habe diefs Pulver immer in relativ geringer Menge und nie von so reinem Aussehen erhalten, dafs ich es der Analyse hätte unterwerfen können; da es indefs bei längerem Kochen mit Wasser zu Glycolsäure wird und beim Kochen mit Kalkwasser glycolsauren Kalk, das am meisten characteristische Salz der Glycolsäure, liefert, so kann kein Zweifel darüber sein, dafs es *Glycolid* ist, dessen Bildung nach dem Schema:

$$C_4H_2ClKO_4 = KCl + C_4H_2O_4$$

erfolgt. Dafs beim Erhitzen des krystallisirten und lufttrockenen monochloressigsauren Kali's nur wenig Glycolid und wesentlich Glycolsäure gebildet wird, erklärt sich daraus, dafs dieses Salz Krystallwasser enthält, welches ihm nicht entzogen werden kann, ohne dafs es selbst Zersetzung erleidet.

Aus der wässerigen Lösung, welche neben Glycolsäure noch viel Chlorkalium enthält, gewinnt man die Säure leicht,

---

*) Diese Annalen CIII, 367; Compt. rend. XLIV, 1306.

indem man die Lösung zur Trockne eindampft und mit einem Gemenge von Alkohol und Aether auszieht. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt die Glycolsäure als schwach gelbgefärbter Syrup zurück. Man kann auch direct aus der das Chlorkalium noch enthaltenden Lösung glycolsauren Kalk darstellen, indem man mit Kalkwasser kocht, den überschüssigen Kalk mit Kohlensäure entfernt und die einigermafsen concentrirte Lösung erkalten läfst, wobei sich der in kaltem Wasser schwer lösliche glycolsaure Kalk ausscheidet. Am reinsten und gleich von Anfang völlig farblos erhält man die Glycolsäure, wenn man eine concentrirte wässerige Lösung von monochloressigsaurem Kali lange Zeit kocht, oder besser, wenn man sie in einer verschlossenen Röhre einige Stunden auf 120 bis 140° erhitzt und dann die Glycolsäure in der oben angegebenen Weise von dem Chlorkalium trennt.

Um die Identität der so gebildeten Säure mit Glycolsäure nachzuweisen, habe ich folgende Versuche angestellt, deren Resultat ich ausführlich mittheile, weil die Glycolsäure noch verhältnifsmäfsig wenig gekannt*) ist und weil über die freie Säure und das Silbersalz namentlich die Angaben der Chemiker differiren.

Glycolsäure. — Die direct dargestellte Säure habe ich nicht krystallisirt erhalten können; der beim Eindampfen erhaltene zähe Syrup blieb selbst bei längerem Stehen ohne Spur von Krystallisation. Scheidet man die Säure dagegen aus dem Silbersalz mit Schwefelwasserstoff ab und dampft auf dem Wasserbad ein, so erstarrt die anfangs syrupdicke Flüssigkeit bald zu grofsen strahlig-gruppirten Krystallen,

*) Vgl. Socoloff und Strecker, diese Annalen LXXX, 17; Cloëz, diese Annalen LXXXIV, 282; Dessaignes, diese Annalen LXXXIX, 339; Debus, diese Annalen C, 5 und CII, 27; Wurtz, diese Annalen CIII, 367.

die ausnehmend zerfliefslich sind. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und in Aether.

Glycolsaurer Kalk wird erhalten, indem man die trockene Säure mit Kalkwasser kocht und den überschüssigen Kalk mit Kohlensäure fällt. Die heifse, nur einigermafsen concentrirte Lösung giebt beim Erkalten sternförmige Gruppen äufserst feiner amianthglänzender Nadeln, welche viel Mutterlauge einschliefsen, so dafs die Lösung zu einer Art Brei erstarrt. Das Salz löst sich wenig in kaltem Wasser, doch so, dafs durch Zusatz von Alkohol eine Fällung entsteht. Die Nadeln enthalten Krystallwasser, welches sie bei 100° verlieren; das trockene Salz bläht sich beim Erhitzen stark auf, während es zu kohlensaurem Kalk verglimmt.

0,4212 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,3902 Grm. CO_2 und 0,1242 Grm. HO.

0,2802 Grm. gaben 0,1472 Grm. CaO, CO_2.

Die Formel $C_4H_3CaO_6$ verlangt :

	Theorie		Versuch
C_4	24	25,26	25,27
H_3	3	3,16	3,28
Ca	20	21,05	21,01
O_6	48	50,53	—
	95	100,00.	

Glycolsaurer Baryt, wie das Kalksalz erhalten, ist weit löslicher wie dieses. Die wässerige Lösung nicht zu weit eingedampft liefert beim Stehen grofse wasserhelle Krystalle; beim Verdampfen bis zu Syrupconsistenz erhält man Krystallkrusten. Das Salz hat alle von Socoloff und Strecker angegebenen Eigenschaften*). Es schmilzt beim Erhitzen,

*) Die Uebereinstimmung der Eigenschaften dieses Barytsalzes mit dem von Socoloff und Strecker dargestellten und die offenbare Identität des von mir erhaltenen Kalksalzes mit dem glycol-

bläht sich stark auf und verglimmt zu einer kohlenreichen, schwer weifs zu brennenden Asche.

Glycolsaures Bleioxyd. — Eine heifse wässerige Lösung von glycolsaurem Kalk mit essigsaurem Bleioxyd versetzt giebt beim Erkalten kleine, zu Warzen vereinigte Nadeln.

Glycolsaures Silberoxyd. — Versetzt man eine heifse wässerige Lösung von glycolsaurem Kalk mit salpetersaurem Silberoxyd, so scheiden sich, wenn die Lösung concentrirt war, beim Erkalten Krystallflitter, bei verdünnterer Lösung über eine Linie lange Krystallblättchen aus. Das Salz ist in kaltem Wasser wenig löslich; es löst sich in heifsem Wasser, doch findet dabei Zersetzung unter Reduction von Silber statt; es ist unlöslich in Alkohol; Zusatz von Alkohol scheidet es aus der wässerigen Lösung in Krystallflittern aus. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab folgende Resultate:

1,1335 Grm. gaben 0,5456 Grm. CO_2 und 0,1682 Grm. HO,
0,6512 „ „ 0,3844 „ Silber,

woraus sich mit der Theorie vollkommen übereinstimmende Zahlen herleiten:

	Theorie		Versuch
C_4	24	13,11	13,12
H_3	3	1,64	1,65
Ag	108	59,02	59,03
O_6	48	26,23	—
	183	100,00.	

Das monochloressigsaure Ammoniumoxyd zerfällt beim Erhitzen genau wie das Kalisalz, es liefert Glycolsäure und Salmiak, nach dem Schema:

---

sauren Kalk von Debus und von Wurtz, läfst es wahrscheinlich erscheinen, dafs alle seither dargestellten Glycolsäuren (und die Homolactinsäure) identisch sind, und nicht etwa, wie Wurtz (a. a. O.) meint, zwei verschiedene Modificationen.

$$C_4H_2Cl(H_4N)O_4 + H_2O_2 = C_4H_4O_6 + ClH_3N.$$

Ich habe diesen Versuch defshalb angestellt, weil möglicherweise die Zersetzung auch nach anderer Richtung hätte gehen und nach dem Schema :

$$C_4H_2Cl(H_4N)O_4 = C_4H_5NO_4 + HCl$$

Glycocoll und Salzsäure hätte liefern können.

Es schien mir von Interesse, diese für die Essigsäure beobachtete Reaction, die aller Wahrscheinlichkeit nach auch bei den Homologen der Essigsäure eintreten und so die Homologe der Glycolsäure liefern wird, auch für eine der aromatischen Säuren zu versuchen. Die Monochlorbenzoësäure hätte der Analogie nach Oxybenzoësäure geben sollen :

$$C_{14}H_4ClKO_4 + H_2O_2 = C_{14}H_6O_6 + KCl.$$

Ich stellte daher nach der von Chiozza *) gegebenen Vorschrift durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Salicylsäure Chlorbenzoylchlorid und aus diesem durch Zersetzung mit Wasser Chlorbenzoësäure dar und erhitzte das Kalisalz dieser Säure trocken und in wässeriger Lösung im Oelbad auf 180 bis 200°; in beiden Fällen trat Zersetzung ein, die aber nicht das gewünschte Product gab; statt saurer Reaction zeigte der Röhreninhalt, der noch viel unzersetztes Salz enthielt, alkalische Reaction; ich vermuthe daher, dafs Chlorbenzol und kohlensaures Kali gebildet wurde :

$$C_{14}H_4ClKO_4 + H_2O_2 = C_{12}H_5Cl + C_2O_6KH.$$

*) Diese Annalen LXXXIII, 317; Ann. chim. phys. XXXVI, 102.

V. Ueber das Chloralid;

von *Demselben.*

Gelegentlich einiger Versuche mit Chloral, deren Resultat ich später mittheilen will, fand ich die von Städeler *) gemachte Beobachtung bestätigt, dafs bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Chloral stets Zersetzung eintritt, bei welcher unter Entwickelung von Salzsäure Chloralid entsteht. Da die Bildung des Chloralids noch nicht hinlänglich aufgeklärt ist und da die von Städeler vorgeschlagene Formel $C_{10}H_2Cl_6O_6$, trotz der Uebereinstimmung der aus der Formel hergeleiteten mit der durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung, von vielen Chemikern in Zweifel gezogen, von Gmelin z. B. in $C_8H_2Cl_5O_5$, von Gerhardt in $C_{12}H_2Cl_7O_8$ umgeändert wird, schien es geeignet, den Gegenstand etwas zu verfolgen.

Ich habe nun gefunden, dafs das Chloralid in reichlichster Menge erhalten wird, wenn man einmal über Schwefelsäure destillirtes Chloral mit etwa dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure mischt und erwärmt. Es entweicht dabei viel Salzsäure und es destillirt etwa $^1/_3$ des angewandten Chlorals ab; unter fortwährender Salzsäureentwickelung entweicht dann in stetigem Strom eine beträchtliche Menge von Kohlenoxydgas, so dafs das mit Wasser gewaschene Gas brennbar ist und von Kupferchlorür fast vollständig absorbirt wird. Kohlensäure wird dabei höchst wenig gebildet und auch schweflige Säure tritt erst in späteren Stadien der Zersetzung auf. Läfst man sobald diefs geschieht erkalten, so erstarrt die auf der Schwefelsäure schwimmende Oelschicht zu Krystallen, welche mit Wasser gewaschen und aus Alkohol um-

*) Diese Annalen LXI, 101.

krystallisirt werden. — Die Ausbeute an Chloralid ist so grofs, dafs kein anderes Product zu entstehen scheint; auch habe ich mich durch besondere Versuche überzeugt, dafs die wässerige, die Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit keine gepaarte Schwefelsäure enthält.

Bei der ersten Krystallisation, durch Erkalten der alkoholischen Lösung, erhielt ich das Chloralid vollständig farblos, als schöne Nadeln von mehreren Linien Länge, gänzlich frei von dem öligen Körper, der nach Städeler die Reinigung erschwert. Die Mutterlauge lieferte beim Verdunsten deutlich ausgebildete, 5 bis 6 Linien lange Krystalle von der von Städeler beschriebenen Form. Ueberhaupt kann ich alles, was Städeler über das Chloralid angegeben hat, bestätigen. Es schmilzt beim Erhitzen, erstarrt krystallinisch, sublimirt leicht schon unter dem Siedepunkt, bei längerem Stehen sogar bei gewöhnlicher Temperatur; den Erstarrungspunkt fand ich bei 108°, den Siedepunkt bei 260° (Städeler 200°).

Die Analyse ergab :

I. 0,6102 Grm. gaben 0,4170 CO_2 und 0,0394 HO.
0,7630 „ „ 2,0314 AgCl.

II. 0,3268 „ „ 0,8742 AgCl.

Die aus diesen Analysen hergeleiteten Zahlen stimmen vollständig überein mit den Analysen von Städeler und mit der von ihm vorgeschlagenen Formel, wie die folgende Zusammenstellung zeigt :

	Gerhardt's Formel			Städeler's Formel		Städeler		Kekulé	
						I.	II.	I.	II.
C_{12}	72	18,58	C_{10}	60	18,58	18,74	18,55	18,64	—
H_3	3	0,77	H_2	2	0,62	0,79	0,75	0,72	—
Cl_7	248,5	64,13	Cl_6	213	65,94	66,46	65,93	65,84	66,15
O_3	64	16,52	O_3	48	14,86	—	—	—	—

Nach diesen Ergebnissen der Analyse halte ich die von Städeler vorgeschlagene Formel für die richtige, zumal da das beobachtete Auftreten von Kohlenoxyd auch einigo Rechenschaft giebt von der Bildung des Chloralids; man hat:

Chloral Chloralid

$$3\,C_4HCl_3O_2 + H_2O_2 = C_{10}H_2Cl_6O_6 + 3\,HCl + C_2O_2.$$

Ueber die rationelle Formel des Chloralids enthalte ich mich vorerst jeder Vermuthung, da die in der Richtung angestellten Versuche nicht hinlänglich entscheidende Resultate gaben. Ich will nur einstweilen erwähnen, dafs das Chloralid beim Kochen mit Natronlauge beträchtliche Mengen von Chlornatrium liefert.

Heidelberg, 25. December 1857.

Ueber die Capronsäure;

von *A. Wurtz* *).

Bekanntlich ist die Capronsäure $C_{12}H_{12}O_4$, welche Chevreul in der Butter entdeckte und die später auch in dem Cocosnufsöl gefunden wurde, von Frankland und Kolbe künstlich dargestellt worden, und zwar durch Kochen von Cyanamyl mit Aetzkali. Ich habe wahrgenommen, dafs die auf diese Art bereitete Capronsäure die Polarisationsebene des Lichtes dreht, während die aus Cocosnufsöl dargestellte Säure diese Eigenschaft nicht hat. Im Folgenden theile ich die Versuche mit, welche ich über diesen Gegenstand angestellt habe.

*) Ann. ch. phys. [3] LI, 358.

Ich bereitete Cyanamyl durch gegenseitige Zersetzung von Jodamyl und Cyankalium, nach dem von Williamson für die Darstellung des Cyanäthyls in Anwendung gebrachten Verfahren. Da das käufliche Cyankalium stets unrein ist, so bediente ich mich des Rückstands, welcher bei dem Glühen von Ferrocyankalium in verschlossenen Gefäfsen bleibt; dieser Rückstand, eine schwarze, Cyankalium enthaltende Masse, wird fein gepulvert und mit dem 4- bis 5fachen Gewicht Alkohol in einen Kolben gebracht. Man erhitzt zum Kochen, unter Anwendung eines Apparats, welcher den Dampf verdichtet und die verdichtete Flüssigkeit zurückfliefsen läfst; dann setzt man Jodamyl in einer für die vollständige Zersetzung des Cyankaliums nicht ganz zureichenden Menge zu. Man läfst das Kochen andauern, bis eine Probe der alkoholischen Flüssigkeit nach Zusatz von Wasser eine auf dem letzteren schwimmende ätherische Schichte giebt, die frei von Jod ist. Ob diefs erreicht ist, läfst sich leicht erkennen, indem man einen Tropfen der Flüssigkeit am Rande einer am einen Ende verschlossenen Glasröhre verbrennt, die man über eine Gaslampe umstürzt; die kleinste Spur Jod macht sich durch eine braune Färbung des sich verflüchtigenden und an der Wandung der Glasröhre in Streifen verdichtenden Theiles bemerkbar. Sobald die Zersetzung vollständig ist, läfst man erkalten, und versetzt die von den ausgeschiedenen Jodkaliumkrystallen getrennte Flüssigkeit mit Wasser. Die sich abscheidende ätherische Schichte wird mit Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet, und durch Destillation gereinigt. Der gröfste Theil der Flüssigkeit geht hierbei gegen 155° über; diese Portion ist reines Cyanamyl, wie auch die Analyse auswies:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	74,18	C_{12}	74,22
Wasserstoff	11,07	H_{11}	11,34
Stickstoff	—	N	14,44.

Das Cyanamyl dreht die Polarisationsebene nach rechts, wie alle Derivate des Amylalkohols. Das von mir analysirte Präparat lenkte den rothen Strahl um 3°,17 nach rechts ab, für eine Länge der Flüssigkeitssäule = 200 Millimeter.

Die durch Kochen dieses Cyanamyls mit Aetzkali erhaltene Capronsäure besitzt den unangenehmen Geruch der aus Cocosnufsöl dargestellten Säure. Sie zeigt genau den von Brazier und Gossleth angegebenen Siedepunkt 198°. Ihre Analyse ergab :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	62,4	C_{12}	62,0
Wasserstoff	10,2	H_{12}	10,3
Sauerstoff	—	O_4	27,7.

Diese Capronsäure lenkte, in einer 200 Millimeter dicken Schichte, den rothen Strahl um 2°,43 nach rechts ab.

Es läfst sich hieraus, wie es mir scheint, bezüglich der Constitution der Capronsäure, und der Säuren $C_nH_nO_4$ im Allgemeinen, eine interessante Folgerung ziehen. Man weifs, dafs die Derivate des Amylalkohols die Polarisationsebene des Lichtes ablenken, im Falle sie die Atomgruppe $C_{10}H_{11}$ noch unversehrt enthalten; die Valeriansäure z. B., in welcher diese Atomgruppe durch Substitution verändert ist, zeigt kein Ablenkungsvermögen mehr. Man kann also schliefsen, dafs die mit Rotationsvermögen begabte Capronsäure noch die Atomgruppe Amyl in sich enthält. In der That läfst sich diese Säure als Ameisensäure betrachten, in welcher Wasserstoff im Radical durch Amyl vertreten ist. Folgende Formeln verdeutlichen diese Beziehung*) :

*) Bekanntlich betrachtete Kolbe die Säuren $C_nH_nO_4$ als gepaarte Verbindungen von Oxalsäure mit Alkoholradicalen. Ich halte es

$$\underset{H}{C_2HO_2}\Big\}O_2 \qquad \underset{H}{C_2(C_{10}H_{11})O_2}\Big\}O_2$$

Ameisensäure Capronsäure.

Ich habe eine beträchtliche Menge dieser optisch-activen Capronsäure der Electrolyse unterworfen und daraus Amyl erhalten, welches sich in hohem Grade optisch-wirksam verhielt. Eine 200 Millimeter dicke Schichte desselben brachte, für den rothen Strahl, eine Drehung um 6°,39 nach rechts hervor.

Man kann fragen, ob die optisch-wirksame Capronsäure aus dem Cocosnufsöl mit der optisch-unwirksamen Capronsäure isomer ist. Die erstere giebt ohne Zweifel bei der Electrolyse optisch-unwirksames Amyl; wenigstens konnte ich mich überzeugen, dafs die in viel gröfserer Menge in dem Cocosnufsöl enthaltene optisch-unwirksame Caprylsäure bei der Electrolyse optisch-unwirksames Oenanthyl giebt. Will man das optisch-unwirksame Amyl als mit dem optisch-wirksamen Amyl isomer betrachten, so kann man annehmen, dafs die zwei Säuren, welche diese beiden in optischer Beziehung verschiedenen Atomgruppen enthalten, wirklich zwei isomere Verbindungen sind, obgleich ihre Constitution durch eine und dieselbe Formel

$$\underset{H}{C_2(C_{10}H_{11})O_2}\Big\}O_2$$

ausgedrückt werden mufs.

---

für rationeller, dieselben von der Ameisensäure abzuleiten, wie ich schon vor längerer Zeit darlegte (Annales de chimie et de physique [3] XXX, 502; 1850).

A. W.

Vermischte Notizen;

von *A. Strecker.*

Identität der Nitrosalicylsäure und Anilotinsäure.

Piria hatte in seiner trefflichen Untersuchung*) des Salicins durch Behandlung desselben mit Salpetersäure von 24° Baumé eine krystallinische Säure erhalten, welche er *Anilotinsäure* nannte, und von welcher er nur angab, dafs sie mit der Nitrosalicylsäure die gröfste Aehnlichkeit habe. Später untersuchte Piria diese Säure ausführlicher und veröffentlichte seine Resultate in dem ersten Band der *Annali della Università Toscana*, sezione delle scienze cosmologiche p. 134, ohne dafs dieselben aufserhalb Italiens bekannt wurden; wenigstens sind sie in kein deutsches Journal übergegangen. H. Major hatte in meinem Laboratorium durch die Einwirkung von Salpetersäure von 20° Baumé auf Salicin, die in verschlossenen Gefäfsen bei gewöhnlicher Temperatur stattfand, neben sehr geringen Mengen von *Helicin* eine Säure erhalten, welche gleichfalls in den Eigenschaften der Nitrosalicylsäure ähnlich war, und von welcher er vermuthete, dafs sie die von Piria als *Anilotinsäure* bezeichnete Säure sei, weil beide durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure erhalten wurden, während, so viel man früher wufste, die Nitrosalicylsäure direct aus Salicin nur durch heftige Einwirkung concentrirter Salpetersäure sich bildet. In der That ergiebt sich aus Piria's erst später**) bekannt

*) Diese Annalen LVI, 63.

**) Ebendaselbst XCVII, 253.

gewordener ausführlicher Untersuchung der Anilotinsäure, dafs Piria und Major unter denselben Verhältnissen (Salpetersäure von 20° Baumé, in verschlossenen Gefäfsen, in der Kälte) ihre Substanzen darstellten. Obgleich nun sowohl Piria als Major für die Säure gleiche Zusammensetzung fanden, so weichen sie doch darin von einander ab, dafs Piria die Säure als eigenthümlich, der Nitrosalicylsäure isomer, aber davon verschieden, betrachtet, während Major die Identität der Säure mit der Nitrosalicylsäure annimmt. Da Major's Versuche unter meinen Augen vorgenommen wurden, hatte ich Gelegenheit, die nahe Uebereinstimmung der sogenannten Anilotinsäure und der aus Salicylsäure bereiteten Nitrosalicylsäure zu beobachten, so dafs ich zwischen dem Verhalten beider keinen Unterschied bemerken konnte.

Auch die von Piria angegebenen Merkzeichen der Verschiedenheit beider Säuren waren für mich nicht überzeugend, da Piria der Nitrosalicylsäure zum Theil andere Eigenschaften zuschreibt, als ich sie an der von mir selbst aus Salicylsäure bereiteten Nitrosalicylsäure beobachtet habe. Ich mufs nun vor Allem bemerken, dafs Piria's Nitrosalicylsäure aus Indigo dargestellt war, so dafs man vielleicht diese Säure für verschieden von der aus Salicylsäure bereiteten Säure halten könnte; aber diese Ansicht möchte nach den Versuchen Marchand's nicht haltbar sein, der die nach beiden Methoden dargestellte Säure verglich, und bei ihnen und ihren Salzen keinen Unterschied fand.

Piria giebt folgende Unterschiede der Anilotinsäure von der Nitrosalicylsäure an: Letztere Säure sei leicht löslich in siedendem Wasser, scheide sich beim Abkühlen dieser Lösung in wasserfreien Krystallen ab, bilde mit Kali und Ammoniak gelbe Salze und mit Silberoxyd ein lösliches Salz. Die Anilotinsäure löse sich nur wenig in siedendem Wasser,

werde beim Kochen mit Wasser zu einem von Krystallwasser freien Pulver, enthalte im krystallisirten Zustand 3 Aeq. Krystallwasser und bilde mit Kali und Ammoniak ein weifses Salz, mit Silberoxyd ein unlösliches Salz.

Was zunächst die Löslichkeit des Silbersalzes der Anilotinsäure betrifft (wie ich der Kürze halber die nach Piria's Verfahren dargestellte Säure nennen will), so hat schon Major angegeben, dafs er sein Silbersalz aus kochendem Wasser umkrystallisirte; es ist daher wie das nitrosalicylsaure Silberoxyd in kochendem Wasser leichter als in kaltem löslich. Piria sagt, das nitrosalicylsaure Silberoxyd sei in Wasser löslich; aber in kaltem Wasser ist es eben so wie das anilotinsaure Salz sehr schwer löslich. 100 Cubikcentimeter der wässerigen Lösung, woraus das nitrosalicylsaure Silberoxyd (aus Salicylsäure dargestellt) beim Erkalten auskrystallisirt war, erforderten zur Ausfällung der Silbergehalts 3 CC. Kochsalzlösung (1 CC. entsprechend 0,01 Grm. Silber), und enthielten daher 0,081 Grm. Silbersalz; 1 Theil nitrosalicylsaures Silberoxyd löst sich daher in 1200 Th. kalten Wassers. Das anilotinsaure Silberoxyd zeigte bei einem Versuch fast genau dieselbe Löslichkeit. In Betreff der Löslichkeit des Silbersalzes konnte ich daher keinen Unterschied bemerken.

Um mich zu versichern, dafs die von Major erhaltene Säure kein zufälliges Product, sondern constant auftrete, habe ich drei verschiedene Portionen Salicin mit Salpetersäure, unter den von Major und Piria angewandten Verhältnissen, behandelt. Ich erhielt jedesmal dieselbe Säure, und nur höchst unbedeutende Mengen oder selbst kein Helicin. Die so erhaltene s. g. Anilotinsäure löste sich in kochendem Wasser nicht unbedeutend und schon bei schwachem Erkalten des Wassers schied sie sich in farblosen Nadeln aus. Die Löslichkeit der Säure in kochendem Wasser konnte

ich nicht genau bestimmen, weil die Lösung sich nicht, ohne auf dem Filter Krystalle abzuscheiden, filtriren liefs. Zu 5 Grm. trockner Säure mufste ich 175 Grm. Wasser allmälig zufügen, bis sie sich bei fortwährendem Kochen gelöst hatte. 1 Theil Anilotinsäure bedarf nach diesem nur annähernden Versuch 35 Th. kochendes Wasser zur Lösung. Zu 1 Th. Nitrosalicylsäure aus Salicylsäure brauchte ich bei gleichem Verfahren 34 Th. kochendes Wasser. Nachdem durch völliges Erkalten und längeres Stehen die Lösung als bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt betrachtet werden konnte, bestimmte ich die Löslichkeit beider Säuren in kaltem Wasser.

Anilotinsäure. — 53,970 Grm. der 17° warmen Lösung hinterliefsen beim Verdampfen im Wasserbad 0,036 Grm. Anilotinsäure.

Nitrosalicylsäure. — 59,550 Grm. der 16° warmen Lösung hinterliefsen 0,039 Grm.

100 Th. Wasser lösten demnach 0,066 Th. Anilotinsäure und 0,065 Th. Nitrosalicylsäure.

Die beim Erkalten der warm gesättigten Lösung der Anilotinsäure abgeschiedenen Krystalle waren wie die der Nitrosalicylsäure wasserfrei (0,8575 Grm. derselben verloren bei 110° 0,0045 Grm. oder 0,5 pC.).

Dagegen können beide Säuren unter Umständen Krystallwasser aufnehmen. Schon Marchand *) bestimmte den Gehalt an Krystallwasser der aus Aether krystallisirten Nitrosalicylsäure (aus Indigo) zu 11,6 und 10,7 pC.; er nahm an, dafs die Krystalle 2 Aeq. Krystallwasser enthielten, wonach der Gewichtsverlust beim Trocknen etwa 9 pC. betragen müfste; den gröfseren Gewichtsverlust, den Marchand fand, glaubte er von einer theilweisen Verflüchtigung der Säure ableiten zu müssen.

*) Journ. f. pract. Chemie XXVI, 265.

Ich habe gefunden, dafs sowohl die sogenannte Anilotinsäure, als auch die Nitrosalicylsäure aus Salicylsäure, aus Aether unter Umständen sowohl wasserfrei, als mit Krystallwasser anschiefsen können. Oefters erhielt ich gröfsere Krystalle, scheinbar quadratische Tafeln, die kein Krystallwasser enthielten, beim raschen Verdampfen dagegen Nadeln mit Krystallwasser.

Schon Marchand hat gefunden, dafs diese Krystalle beim Liegen an trockener Luft das Krystallwasser völlig verlieren, womit meine Beobachtungen übereinstimmen; Piria giebt an, dafs die Anilotinsäure an der Luft bei 100°, im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser verliere. Ich fand, dafs die Anilotinsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure langsam das Krystallwasser verliert. Dafs Marchand nur 10,7 bis 11,6 pC. Krystallwasser in der Nitrosalicylsäure, während Piria in der Anilotinsäure 12,8 pC. Krystallwasser fand, hat seinen Grund entweder darin, dafs Marchand an der Luft etwas verwitterte Säure untersuchte, oder ein Gemenge von wasserhaltigen und wenigen wasserfreien Krystallen, wie ich sie häufig erhielt, untersuchte. Ich habe folgende Wasserbestimmungen anzuführen.

Anilotinsäure aus Aether in Nadeln : 1,308 Grm. verloren bei 100° 0,159 Grm. oder 12,2 pC.

Nitrosalicylsäure aus Salicylsäure aus Aether in Nadeln :

1,148	Grm.	verloren	bei	110°	0,1520	oder	13,2 pC.
0,8655	„	„	„	100°	0,1120	„	12,9 „
0,5535	„	„	„	„	0,0702	„	12,7 „
0,9215	„	„	„	„	0,1190	„	12,9 „

Dieselben Krystalle nach längerem Liegen an der Luft : 0,8490 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,1045 Grm. und bei 100° noch 0,002 Grm., im Ganzen 12,6 pC.

Die Nitrosalicylsäure enthält daher unter Umständen wie die s. g. Anilotinsäure 3 Aeq. Krystallwasser (berechnet 12,8 pC.).

Ich habe endlich noch den s. g. anilotinsauren Baryt mit dem entsprechenden Barytsalz der Nitrosalicylsäure verglichen und beide in den Eigenschaften und der Zusammensetzung übereinstimmend gefunden. Der einfach-anilotinsaure Baryt, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt bereitet, ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Er enthält 4 Aeq. Krystallwasser, wie der von Marchand analysirte nitrosalicylsaure Baryt. Marchand nahm zwar 5 Aeq. Krystallwasser darin an; nach den jetzt gebräuchlichen Atomgewichten berechnet stimmen Marchand's Analysen aber besser bei der Annahme von 4 Aeq. Wasser.

1,6875 Grm. lufttrockenes Barytsalz verloren bei 100° 0,1975 Grm. oder 11,7 pC.

0,6965 Grm. getrocknetes Salz gaben 0,2720 Grm. kohlensauren Baryt, oder 30,3 pC.

Es berechnet sich aus der Formel:

	Berechnet		Marchand		Strecker		March.	St.
$C_{14}H_4NO_9$	174,0	69,5	—	—	—		—	—
BaO	76,5	30,5	30,0	30,7	30,3		—	—
	250,5	100,0				87,5	—	—
4 HO	36,0					12,5	12,6	11,7
	286,5					100,0.		

Auch der durch Fällen mit Barytwasser dargestellte s. g. basisch-anilotinsaure Baryt war in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem nitrosalicylsauren Baryt übereinstimmend.

0,903 Grm. s. g. basisch-anilotinsaurer Baryt verloren bei 100° 0,0005 Grm. und bei 140 bis 150° 0,0870 Grm., oder 9,6 pC. Wasser.

Das auf 150° erhitzte Salz gab 0,4035 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 45,5 pC. Baryt.

1,1268 Grm. s. g. basisch-nitrosalicylsaurer Baryt verloren bei 100° nicht an Gewicht, bei 140 bis 150° aber 0,1063 Grm., oder 9,4 pC. Wasser.

Marchand hatte in dem Barytsalz 41,3 pC. Baryt gefunden.

Die Formel des Salzes ist hiernach $C_{14}H_4NO_9$, BaO + BaO, HO + 4 aq. Bei 140° verliert das Salz 4 Aeq. Wasser. Es ist nämlich :

	Berechnet		Marchand	Strecker
$C_{14}H_4NO_9$	174	46,8	—	—
2 BaO	153	41,1	41,3	—
HO	9	2,4	—	—
4 HO	36	9,7	—	9,4 bis 9,6
	372	100,0.		

Der Barytgehalt des Salzes BaO, $C_{14}H_4NO_9$ + BaO, HO berechnet sich zu 45,5.

Der anilotinsaure Baryt enthält daher dieselbe Menge von Wasser, wie der nitrosalicylsaure, und beide Salze verlieren bei 140° gleich viel Wasser.

Als einziger Unterschied beider Säuren wäre hiernach noch die Beobachtung Piria's anzuführen, dafs die Salze der Anilotinsäure mit 1 Aeq. Kali oder Ammoniak weifs sind und erst durch überschüssige Basis gelb gefärbt werden. Ich habe zwar nie mit der nach Piria's Verfahren dargestellten Säure ein ganz farbloses Kalisalz oder Ammoniaksalz erhalten, doch war die Farbe der neutralen Salze nicht intensiv gelb, sondern nur schwach strohgelb. Wenn man übrigens bedenkt, dafs die Nitrosalicylsäure früher stets als gelb gefärbte Säure beschrieben wurde, dafs ihr leicht eine kleine Menge Pikrinsäure beigemengt ist, welche mit Kali sogleich intensiv gelb sich färbt, so wird man es nicht unwahrscheinlich finden, dafs die von Piria dargestellte Anilotinsäure nur *sehr reine* Nitrosalicylsäure war, und dafs die neutralen Alkalisalze dieser

Säure farblos sind, während die früher beschriebenen gelben Salze nicht absolut rein waren. Man weifs, wie geringe Mengen fremder Beimengung oft eine Färbung einer farblosen Substanz bewirken.

Nach vorstehenden Versuchen möchte es unzweifelhaft sein, dafs Anilolinsäure und Nitrosalicylsäure identisch sind.

Ueber die Zusammensetzung der Stibäthylverbindungen und die Zinnäthylradicale.

Bei der Bearbeitung des Artikels Antimonäthyl für die neue Ausgabe des Handwörterbuchs der Chemie mufste ich mich bestreben, die Unsicherheit und Zweifel über die Formeln der Verbindungen dieses Radicals, welche durch W. Merck's Untersuchung hervorgerufen wurden, wo möglich zu beseitigen, und ich will in dem Folgenden das einfache Resultat, zu dem ich gekommen bin, in der Kürze darlegen. Während Löwig und Schweizer in dem Jodstibäthyl (und entsprechend in den anderen Verbindungen des Stibäthyls) auf $Sb(C_4H_5)_3$ 2 Aeq. Jod fanden, ist Merck in einer in Löwig's Laboratorium ausgeführten Untersuchung*) zu dem Resultat gelangt, „dafs die Formel für das Jodstibäthyl nicht $(SbAe_3)J_2$ sein kann", sondern vielmehr 1 Aeq. Wasserstoff mehr enthält. Merck erhielt nämlich durch Einwirkung von Stibäthyl auf Jodstibäthyl eine sehr leicht rein darzustellende, in farblosen Octaëdern krystallisirte Verbindung, welche auf 1 Aeq. Stibäthyl nur 1 Aeq. Jod enthält, und welche nicht beim Zusammenbringen mit Jod, wohl aber durch

*) Journal f. pract. Chem. LXVI, 56.

Jodwasserstoffsäure sogleich in das Jodstibäthyl Löwig's verwandelt wird, und eben so mit Chlorwasserstoffsäure sogleich das von Löwig untersuchte Chlorstibäthyl lieferte. Neben diesen octaëdrischen Krystallen bildeten sich bei der Einwirkung von Stibäthyl auf Jodstibäthyl noch leichter lösliche und in der Form von dem octaëdrischen Salz abweichende Krystalle, welchen Merck die Formel $(SbAe_3)HJ$ giebt, so dafs sich die Umsetzung nach der Gleichung

$$SbAe_3J_2H + SbAe_3 = SbAe_3J + SbAe_3JH$$

erklären liefse.

Dasselbe octaëdrische Salz erhielt Merck auch neben Jodammonium durch die Einwirkung von Ammoniak auf Löwig's Jodstibäthyl, und er erklärt die Bildung desselben durch die Gleichung:

$$SbAe_3J_2H + NH_3 = SbAe_3J + NH_4J.$$

Bei der Annahme der Formel $SbAe_3J_2$ für das Jodstibäthyl konnte Merck keine der Zersetzung entsprechende Gleichung auffinden.

Obgleich nun einerseits die übereinstimmenden und wie es scheint sehr sorgfältig ausgeführten Analysen Merck's keinen Zweifel lassen, dafs in den octaëdrischen Krystallen auf 1 Aeq. Jod 1 Aeq. Stibäthyl vorhanden ist, so wird man sich doch andererseits nicht leicht dazu entschliefsen können, dem durch directe Vereinigung von Jod oder Brom mit Stibäthyl von Löwig und Schweizer dargestellten Verbindungen noch 1 Aeq. Wasserstoff von unbekannter Herstammung hinzuzufügen, und wer nur je die Leichtigkeit, womit die Verbindung $SbAe_3J_2$ beim Zusammenbringen von Stibäthyl mit alkoholischer Jodlösung sich bildet, beobachtet hat, wird wohl die Hinweisung auf die mögliche Bildung von Jodwasserstoffsäure in der alkoholischen Jodlösung für nicht statthaft ansehen.

Die einfache Erklärung aller beobachteten Thatsachen

ist nun die, dafs in Merck's octaëdrischer Jodverbindung 1 Aeq. Sauerstoff enthalten ist, dafs es ein *Oxyjodid* ist. Die Entstehung desselben aus Jodstibäthyl und wässerigem Ammoniak erklärt sich durch die Gleichung:

$$\underbrace{SbAe_3J_2}_{\text{Jodstibäthyl}} + NH_3 + HO = \underbrace{SbAe_3JO}_{\text{Stibäthyloxyjodid.}} + NH_4J$$

Die Umwandlung des Stibäthyloxyjodids durch Jodwasserstoffsäure in Jodstibäthyl ist nicht weniger einfach:

$$SbAe_3JO + JH = SbAe_3J_2 + HO.$$

Zwar hat Merck dieselbe Verbindung auch durch Zusammenbringen von Jodstibäthyl mit Stibäthyl erhalten, aber wenn man die Verhältnisse, unter welchen die Darstellung geschah, berücksichtigt, wird man es nicht allein für wahrscheinlich, sondern selbst nothwendig halten, dafs ein mit so enormer Affinität zu Sauerstoff begabter Körper wie das Stibäthyl zum Theil sich mit Sauerstoff vereinigen mufste.

Merck brachte nämlich die ätherische Lösung des Gemisches von Stibäthyl und Jodstibäthyl in ein grofses Becherglas, das mit einem Trichter mit weiter Röhre bedeckt wurde, durch dessen Oeffnung ein Strom trockener Kohlensäure geleitet wurde, bis der Aether gröfstentheils verdunstet war. Hierbei findet, wie Merck anführt, die Einwirkung des Stibäthyls auf Jodstibäthyl nicht augenblicklich, sondern nur allmälig statt. Offenbar bildete sich hierbei allmälig Stibäthyloxyd, welches sich mit Jodstibäthyl vereinigte.

Um einen thatsächlichen Beweis für meine Ansicht zu liefern, habe ich gleiche Aequivalente Stibäthyloxyd und Jodstibäthyl vermischt (indem ich eine alkoholische Lösung von Jodstibäthyl in zwei gleiche Theile theilte und aus der einen das Jod mit Silberoxyd abschied), und beim Abdampfen dieselben octaëdrischen Krystalle erhalten, welche Merck beschrieb (die Analyse derselben ergab 36,9 pC. Jod). Man hat hier die Entstehungsgleichung:

$$SbAe_3O_2 + SbAe_3J_2 = 2\ SbAe_3OJ.$$

Die Analysen Merck's stimmen mit den von mir aufgestellten Formeln noch besser, als mit Merck's Formel; und ich halte es selbst für wahrscheinlich, dafs die wahre Formel ihm nicht unbemerkt geblieben wäre, wenn das jetzt genauer bestimmte Aequivalentgewicht des Antimons zur Zeit der Anstellung der Versuche (1855) schon bekannt gewesen wäre.

Es ist nämlich:

	Berechnet		Gefunden				
			Merck				Strecker
Sb	120.3	35.1	—	—	—	—	—
C_{12}	72,0	21,0	20,7	20,7	20,6	—	—
H_{15}	15,0	4,4	4,5	4,5	4,6	—	—
J	127,0	37,1	37,1	36,9	36,8	37,7	36,9
O	8,0	2.3	—	—	—	—	—
	342,3	100,0.					

Ich halte es jedoch für möglich, dafs das Stibäthyloxyjodid sich auch ohne Luftzutritt aus einer Mischung von Stibäthyl und Jodstibäthyl bilden kann, wenn dieselbe Feuchtigkeit enthält, und zwar neben der Verbindung, welcher Merck die wahrscheinlich richtige Formel $SbAe_3HJ$ zuschreibt. Man hat nämlich:

$$SbAe_3 + SbAe_3J_2 + HO = SbAe_3HJ + SbAe_3JO.$$

Wie erwähnt erhielt Merck aus der angeführten Mischung, nachdem die octaëdrischen Krystalle des Oxyjodids sich abgeschieden hatten, andere leichter lösliche Krystalle, die übrigens nicht genauer untersucht wurden, und welchen er obige Formel beilegt. Merck fand darin 36,5 bis 36,8 pC. Jod, und giebt an, dafs sie *entschieden* weniger Jod als die octaëdrischen Krystalle enthalten. Wenn sich diefs so verhält, so müssen sie Krystallwasser enthalten. Der Formel $SbAe_3HJ + HO$ entspricht ein Jodgehalt von 36,9 pC.

Nach dem Angeführten müssen alle Formeln Merck's eine Veränderung erleiden. Das von Merck dargestellte Oxyd

enthält nicht 1, sondern 2 Aeq. Sauerstoff, und ist, wie auch die Eigenschaften zeigen, mit dem Stibäthyloxyd Löwig's identisch.

Die Zusammensetzung der Salze ist ferner:

Einfach-schwefelsaures Stibäthyloxyd: $SbAe_3O_2$, HO, SO_3 (Merck's Formel $SbAe_3O$, SO_3):

	Berechnet		Gefunden
$SbAe_3O_2$, HO	232,3	85,3	—
SO_3 . . .	40,0	14,7	14,8
	272,3	100,0.	

Einfach-salpetersaures Stibäthyloxyd: $SbAe_3O_2$, HO, NO_5 (Merck's Formel $SbAe_3O$, NO_5):

	Berechnet		Gefunden
$SbAe_3O_2$, HO	232,3	81,1	—
NO_5 . . .	54,0	18,9	19,0
	286,3	100,0.	

Das Chlorstibäthyl von Merck enthält ferner, wie sein Jodstibäthyl, 1 Aeq. Sauerstoff.

Ich glaube im Vorhergehenden die scheinbar einander widerstreitenden Angaben von Löwig und Merck auf die einfachste Weise in Uebereinstimmung gebracht zu haben. Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unterlassen, zu erwähnen, dafs auch von den vielen Stannäthylradicalen, welche Löwig in Folge seiner ausgezeichneten Untersuchung*) annahm, meiner Vermuthung nach mehrere identisch, und dafs die beschriebenen Jodverbindungen theilweise gleichfalls Oxyjodide sein möchten. Was insbesondere das sogenannte *Methylenstannäthyljodür* $Sn_2(C_4H_5)_2J$ anlangt, so zweifle ich nicht, dafs es ein Oxyjodid von der Formel $Sn_2(C_4H_5)_2JO$ ist, womit die Analyse besser selbst als mit Löwig's Formel stimmt. Auch führt Löwig an, dafs das Oxyd durch

*) Diese Annalen LXXXIV, 308.

Ammoniak gefällt, ganz dem Stannäthyloxyd $Sn(C_4H_5)O$ gleiche. Die Zusammensetzung ist nämlich :

	Berechnet		Gefunden (Löwig)	
Sn_2	116	37,5	—	—
C_8	48	15,5	15,1	14,8
H_{10}	10	3,2	3,3	3,1
J	127	41,1	41,2	—
O	8	2,6	—	—
	309	100,0.		

Eben so scheint mir das *Elaylstannäthyljodür*, dem Löwig die Formel $Sn_4(C_4H_5)_4J$ giebt, ein Oxyjodid von der Formel $Sn_4(C_4H_5)_4JO_3$ zu sein; denn auch das entsprechende Oxyd stimmt wesentlich mit dem Stannäthyloxyd überein. Die Resultate der Analyse vergleichen sich in folgender Weise mit der Berechnung :

	Berechnet		Gefunden	
Sn_4	232	—	—	—
C_{16}	96	19,2	19,1	19,7
H_{20}	20	4,0	4,2	4,5
J	127	25,4	25,1	26,5
O_3	24	—	—	—
	499.			

Dieser Annahme zufolge sind also die Radicale *Stannäthyl*, *Methylenstannäthyl* und *Elaylstannäthyl* identisch, eben so die Oxyde derselben, und in den verschiedenen Jodverbindungen derselben ist die Summe der Jod- und Sauerstoffäquivalente gleich grofs.

Dafs die durch Zersetzung mit Silbersalzen daraus dargestellten Sauerstoffsalze ein verschiedenes Verhältnifs von Säure zu Basis enthalten, versteht sich von selbst, ähnlich wie man durch Zersetzung von Jodstibäthyl mit salpetersaurem Silberoxyd ein Salz mit 2 Aeq. Salpetersäure, durch

Zersetzung von Stibäthyloxyjodür ein Salz mit 1 Aeq. Salpetersäure erhält.

Da die übrigen Stannäthylradicale, welche Löwig so geschickt von einander zu trennen mufste, ein verschiedenes Verhältnifs von Zinn und Aethyl enthalten, so müssen sie von dem Stannäthyl n(SnC_4H_5) ganz verschieden sein, doch liegt die Möglichkeit vor, dafs die Verbindungen des Aethstannäthyls Doppelverbindungen von Stannäthyl- mit Methstannäthyl-Verbindungen [$Sn_4(C_4H_5)_5 = Sn_2(C_4H_5)_3 + Sn_2(C_4H_5)_2$] sind, und dafs die Verbindungen des ersteren mit Halogenen gleichfalls Sauerstoff enthalten. Die Verbindungen des Acetstannäthyls könnten endlich Doppelverbindungen des Stannäthyls und eines dritten Radicals $Sn_2C_4H_5$ sein ($Sn_4Ae_3 = Sn_2Ae_2 + Sn_2Ae$); so z. B. das Acetstannäthyljodid, dem Löwig die Formel Sn_4Ae_3J beilegt, ein *Oxyjodid* von der Formel $Sn_2Ae_2O_2 + Sn_2AeJ$, womit die analytischen Resultate ziemlich gut stimmen. Es ist nämlich die Zusammensetzung des s. g. Acetstannäthyljodürs :

	Berechnet		Gefunden	
Sn_4	232	50,2	51,6	—
C_{12}	72	15,6	15,3	15,5
H_{15}	15	3,2	3,4	3,6
J	127	27,5	28,1	28,8
O_2	16	3,5	—	—
	462	100,0.		

Das salpetersaure Salz hätte hiernach die Formel :

$$Sn_4Ae_3O_3, NO_5 = Sn_2Ae_2O_2 + Sn_2AeO, NO_5,$$

die sich in folgender Weise mit der Berechnung vergleicht :

	Berechnet		Gefunden	Löwig's Formel
Sn_4	232	58,5,	—	—
C_{12}	72	18,1	18,3	18,8
H_{15}	15	3,8	4,7	3,9
O_3	24	6,0	—	—
NO_5	54	13,6	13,7	14,1
	397	100,0.		

Obigen Andeutungen zufolge wären drei verschiedene Zinnäthylradicale anzunehmen, nämlich:

Radicale	Jodverbindungen	Entsprechende anorganische Verbindungen
Sn_2Ae	$Sn_2Ae\,J$	Sn_2O_2
Sn_2Ae_2	$Sn_2Ae_2J_2$	Sn_2O_4
Sn_2Ae_3	Sn_2Ae_3J	Sn_2O_4.

Alle Verbindungen, welche Löwig darstellte, enthalten diese Radicale entweder für sich mit Jod, Brom, Sauerstoff u. s. w. vereinigt, oder es sind Doppelverbindungen zweier Radicale.

Obgleich die von mir für Merck's Stibäthylverbindungen aufgestellten Formeln wohl ohne Zweifel richtig sind, indem sie nicht nur mit den analytischen Resultaten stimmen, sondern auch insbesondere die Verwandlungen derselben in Löwig und Schweizer's Stibäthylverbindungen vollkommen erklären, so verkenne ich nicht, dafs die von mir angenommenen Formeln der Zinnäthylverbindungen der Unterstützung weiterer Versuche bedürfen, bevor man sie als sicher betrachten kann. Ich gebe sie daher nur als vorläufigen Versuch zur Aufklärung verwickelter Verhältnisse, und hoffe später Thatsachen zur ferneren Stütze meiner Ansicht mittheilen zu können.

Verwandlung der Fleischmilchsäure in gewöhnliche Milchsäure.

Die Beziehungen zwischen der aus dem Fleisch von Liebig zuerst in reinem Zustande dargestellten Säure und der durch Gährung aus Zucker entstehenden, ihr isomeren *Milchsäure* haben mich wiederholt beschäftigt. Die Salze

beider Säuren sind in Beziehung ihrer Form, ihres Krystallwassergehaltes und ihrer Löslichkeit so durchaus von einander verschieden, wie die Salze zweier gänzlich verschiedener Säuren, und diese Unterschiede zeigen sich so constant, dafs man sie nicht von einer kleinen Beimengung (Verunreinigung) herleiten kann, wodurch, wie bekannt, oft Veränderungen in der Löslichkeit und Krystallisirbarkeit einer Substanz bewirkt werden. Nur in freiem Zustand sind beide Säuren einander sehr ähnlich, nämlich syrupartige, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeiten; doch wäre es nicht unmöglich, dafs eine derselben, vielleicht beide, auch in krystallinischer Form sich erhalten liefsen. Die von mir zuerst durch Zerlegung des glycolsauren Baryts mit Schwefelsäure dargestellte *Glycolsäure*, und ebenfalls die von Hrn. Socoloff und mir aus der Benzoglycolsäure abgeschiedene Säure, krystallisirten selbst bei monatelangem Stehen über Schwefelsäure nicht, sondern bildeten einen der Milchsäure ähnlichen Syrup. Die von Dessaignes aus der Tartronsäure dargestellte Säure von gleicher Zusammensetzung wurde dagegen durch Zerlegung des Silbersalzes mit Salzsäure krystallinisch erhalten. Auch neuerdings habe ich die aus Glycocoll, sowie die nach Debus' Verfahren aus Alkohol und Salpetersäure dargestellte Glycolsäure aus dem Barytsalz durch Abscheidung mit Schwefelsäure nicht krystallisirt erhalten können, während diefs, nach Verwandlung der Säure in Silbersalz, durch Zersetzung mit Salzsäure leicht gelang, so dafs ich nicht bezweifle, dafs meine Glycolsäure sowohl mit Dessaignes' Säure, als mit der *Homolactinsäure* von Cloëz identisch ist. Die *Methionsäure* und die *Isäthionsäure*, welche früher als syrupartige, nicht krystallisirbare Flüssigkeiten beschrieben wurden, habe ich in deutlichen Krystallen erhalten; die von Löwig dargestellte *Sulfäthylschwefelsäure* krystallisirte, die damit identische *Aethylunter-*

schwefelsäure von Muspratt war nur als syrupartige Flüssigkeit zu erhalten. Wahrscheinlich wurde in den angeführten Fällen die Krystallisation durch geringe Beimengungen fremder Stoffe gehindert, und es wäre denkbar, dafs bei den Milchsäuren ein ähnlicher Grund die Krystallisation verhindert. Obgleich es mir nun in mehreren Versuchen nicht gelang, die Milchsäure oder die Fleischmilchsäure krystallisirt zu erhalten, so werde ich doch meine Versuche in dieser Hinsicht gelegentlich wieder aufnehmen.

Aus den angeführten Gründen betrachte ich daher die Milchsäure und die sogenannte Fleischmilchsäure nicht als Modificationen einer einzigen Säure, sondern als völlig verschiedene, isomere Säuren, und ich habe früher die Vermuthung ausgesprochen, dafs die Fleischmilchsäure eine einbasische Säure von der Formel $HO, C_6H_5O_5$, die gewöhnliche Milchsäure dagegen eine zweibasische Säure von der Formel $2\,HO, C_{12}H_{10}O_{10}$ sein möchte, dafs beide also *polymer* seien. Wir kennen nun viele Beispiele, dafs polymere Stoffe sich in einander verwandeln lassen (Aldehyd und Paraldehyd, Cyan und Paracyan, Cyansäure und Cyanursäure u. s. w.), und ich versuchte daher sowohl die Milchsäure in Fleischmilchsäure, als auch umgekehrt die Fleischmilchsäure in Milchsäure zu verwandeln. Ersteres ist mir in vielfachen Versuchen nicht gelungen, letztere Umwandlung findet dagegen leicht in folgender Weise statt.

Die aus dem fleischmilchsauren Zinkoxyd (welches nach der Analyse genau die von Liebig angegebene Zusammensetzung $ZnO, C_6H_5O_5 + 2\,HO$ hatte) durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure wurde durch Eindampfen im Wasserbade als Syrup erhalten und hierauf längere Zeit im Oelbad auf 130 bis 140° erhitzt. Bei dem Erkalten erstarrte der Rückstand zu einer amorphen Masse, die sich mit Milchsäure-Anhydrid übereinstimmend verhielt. Sie war in kaltem

Wasser ganz unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Bei längerem Kochen mit Wasser löste sie sich sehr langsam auf; ich kochte sie unter Zusatz von Zinkoxyd einige Stunden, bis sie völlig gelöst war, und erhielt beim Erkalten der filtrirten Lösung farblose, harte, im Ansehen dem milchsauren Zinkoxyd gleichende Krystalle. In kaltem Wasser löste sich das Zinksalz schwer, nicht in Alkohol, wodurch es von dem ursprünglich angewendeten fleischmilchsauren Zinkoxyd wesentlich verschieden war.

Um indessen sicherere Kennzeichen für die Identität obenerwähnter Krystalle mit dem Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure zu erhalten, bestimmte ich den Gehalt an Krystallwasser und die Löslichkeit des Salzes in kaltem Wasser.

0,3785 Grm. lufttrockenes Zinksalz verloren bei 100° 0,0685 Grm. oder 18,1 pC. Wasser.

Das Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure enthält nach der Berechnung 18,2 pC. Wasser; das der Fleischmilchsäure dagegen nur 12,8 pC.

Ferner hinterliefsen 12,223 Grm. bei 15° gesättigter Lösung des Salzes beim Verdampfen 0,2285 Grm. trockenes Zinksalz.

1 Theil Zinksalz löst sich daher in 53 Theilen Wasser. Das fleischmilchsaure Zinkoxyd löst sich dagegen nach Engelhardt in 5,7 Th. kaltem Wasser. Das gewöhnlich-milchsaure Zinkoxyd löst sich nach Braconnot in mehr als 50 Th., nach Engelhardt und Maddrell in 58 Th. kaltem Wasser.

Es ist hiernach erwiesen, dafs das Zinksalz nicht mehr Fleischmilchsäure, sondern gewöhnliche Milchsäure enthielt, und dafs mithin die Fleischmilchsäure beim Erhitzen auf 130 bis 140° in das Anhydrid der gewöhnlichen Milchsäure verwandelt wird. Obgleich einbasische Säuren beim Erhitzen für sich nicht in Anhydride übergehen, so widerlegt diese

Thatsache doch nicht die Ansicht von der einbasischen Natur der Fleischmilchsäure, da die Verwandlung letzterer Säure in gewöhnliche Milchsäure, oder die Verdoppelung des Molecüls, schon vorher stattgefunden haben kann; oder vielleicht richtiger ausgedrückt, die in der Wärme aus der Fleischmilchsäure entstandene Milchsäure verwandelt sich augenblicklich in Anhydrid. Das Anhydrid der Fleischmilchsäure bildet sich nicht beim Erhitzen der Säure, so wenig wie das anderer einbasischer Säuren.

Ueber die Spaltung des Piperins mit Kali.

Die Spaltung der organischen sauerstoffhaltigen Basen in flüchtige sauerstofffreie Basen und andere nicht flüchtige Stoffe ist trotz der wichtigen Aufklärungen, welche eine genaue Kenntnifs dieses Verhaltens verspricht, bis jetzt nur unvollständig untersucht worden. Man weifs zwar, dafs Chinin, Cinchonin und andere Basen bei der Destillation mit Kalihydrat Chinolin und damit homologe Basen liefern, dafs das Caffeïn und Morphin hierbei Methylamin entwickeln; aber die gleichzeitig entstehenden, in dem Rückstand enthaltenen Stoffe sind bis jetzt fast unbekannt gewesen, aufser im Falle die Spaltung zugleich von einer Oxydation begleitet war, wodurch indessen der in der Verbindung enthaltene nähere Bestandtheil selbst verwandelt wurde. Die kürzlich *) von v. Babo und Keller entdeckte merkwürdige Spaltung des Piperins durch alkoholische Kalilauge in *Piperidin* und eine stickstofffreie Säure (Piperinsäure) interessirte mich daher in

*) Journ. für pract. Chemie LXXII, 53.

hohem Grad, doch befriedigte mich das Resultat der Untersuchung nicht völlig. Nicht nur, dafs v. Babo und Keller die Formel der Piperinsäure unbestimmt lassen und dieselbe entweder zu $C_{50}H_{24}O_{16}$ oder $C_{50}H_{22}O_{16}$ annehmen, sondern auch die Annahme von 16 Aeq. Sauerstoff in einer theilweise unzersetzt flüchtigen Säure schien mir sehr unwahrscheinlich. Bei der Erklärung der Spaltung nehmen sie endlich für das Piperin die Formel $C_{70}H_{40}N_2O_{12}$ an, welche mit den Analysen von Regnault und Laurent wenig übereinstimmt, während die ältere Formel des Piperins $C_{34}H_{19}NO_6$ mit den analytischen Resultaten sich gut vereinigt.

Allerdings läfst sich aus den Analysen der Piperinsäure von v. Babo und Keller die Formel der Säure nicht mit Sicherheit ableiten, und ich habe daher durch eigene Versuche weitere Bestimmungen zur Ermittelung der Formel der Säure mir verschafft.

Die Piperinsäure läfst sich durch Kochen von alkoholischer Kalilauge mit Piperin leicht gewinnen; das sich hierbei abscheidende Kalisalz wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und lieferte mit Salzsäure freie Piperinsäure, welche noch wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Säure im Sauerstoffstrom gab folgende Resultate:

I. 0,250 Grm. Substanz gaben 0,6045 Grm. Kohlensäure und 0,1035 Grm. Wasser.

II. 0,3020 Grm. Substanz gaben 0,7300 Grm. Kohlensäure und 0,1275 Grm. Wasser.

Diese Analysen stimmen mit der Formel:

$$C_{24}H_{10}O_8,$$

welche sich in folgender Weise mit den Analysen vergleicht:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	Babo u. Keller	
C_{24}	144	66,06	65,9	65,9	66,1	66,9
H_{10}	10	4,59	4,6	4,7	4,8	5,1
O_8	64	29,35	—	—	—	—
	218	100,00.				

Das piperinsaure Silberoxyd stellte ich durch Fällen von piperinsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd dar.

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° nicht an Gewicht. Beim Verbrennen im Sauerstoffstrom ergab sich folgende Zusammensetzung desselben :

I. 0,3390 Grm. Silbersalz gaben 0,5505 Grm. Kohlensäure und 0,0870 Grm. Wasser und 0,1124 Grm. Silber.

II. 0,4685 Grm. Silbersalz gaben 0,1552 Grm. Silber.

III. *) 0,3868 Grm. Silbersalz gaben 0,6292 Grm. Kohlensäure und 0,0972 Grm. Wasser.

Diese Analysen stimmen genau mit der Formel :

$$AgO, C_{24}H_9O_7$$

überein :

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_{24}	144	44,3	44,3	—	44,4
H_9	9	2,8	2,9	—	2,8
O_9	64	19,7	—	—	—
Ag	108	33,2	33,2	33,1	—
	325	100,0.			

Auch die Analysen der piperinsauren Salze von v. Babo und Keller stimmen wenigstens annähernd mit obiger Formel; im Allgemeinen weichen sie jedoch unter einander

*) Diese Analyse wurde von meinem Assistenten Hrn. Lindgaard ausgeführt.

ab; so dafs *einige* Analysen sich der Rechnung meist nähern, *andere* aber nicht. Ich stelle hier Analysen und Berechnung nach obiger Formel neben einander:

Kalisalz				Ammoniak			Silbersalz			
	Berechnet	Gefunden			Berechn.	Gefund.		Berechnet	Gefunden	
C_{24}	56,2	55,8	56,7	C_{24}	61,3	61,8	C_{24}	44,3	43,1	43,7
H_9	3,5	3,9	3,3	H_{13}	5,5	6,2	H_9	2,8	2,9	3,2
O_7	21,9	—	—	O_8	27,3	—	O_7	17,2	—	—
KO	18,4	17,9	16,5	N	5,9	5,7	AgO	35,7	35,4	35,8
	100,0				100,0			100,0.		

Diese Zahlen möchten hinlänglich die Formel $C_{24}H_{10}O_8$ für die Piperinsäure feststellen, und nach ihr erklärt sich die Spaltung des Piperins in Piperinsäure und Piperidin zufolge der Gleichung:

$$\underbrace{C_{24}H_{19}NO_6}_{\text{Piperin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{24}H_{10}O_8}_{\text{Piperinsäure}} + \underbrace{C_{10}H_{11}N}_{\text{Piperidin.}}$$

Wir können somit die Formel des Piperins wahrscheinlich durch das Schema:

$$N\begin{cases}C_{24}H_9O_6\\C_{10}H_{10}\end{cases}$$

ausdrücken, worin $C_{24}H_9O_6$ das einatomige Radical der Piperinsäure (welches vermuthlich wieder nähere Bestandtheile enthält) und $C_{10}H_{10}$ das zweiatomige, in dem Piperidin enthaltene Radical darstellt. Das Piperin entspricht also den von Cahours dargestellten Amiden, dem *Benzopiperidin* $\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{10}H_{10}\end{matrix}\Big\}N$ und *Cuminpiperidin* $\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\C_{10}H_{10}\end{matrix}\Big\}N$.

Ueber die Constitution des Aldehyds und des Elaylchlorürs;

von Dr. *Anton Geuther.*

Wie bekannt hat man früher die Aldehyde den Alkoholen gleich constituirt betrachtet, und wenn man den Alkohol ansah als C^4H^4, HO + HO, hat man sie als C^4H^3, HO + HO zusammengesetzt annehmen müssen. Später zählte die Gerhardt'sche Schule die Aldehyde zu dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, unter Annahme der Ersetzung des einen Wasserstoffs durch das sauerstoffhaltige Radical $C^4H^3O^2$, und damit stand im Einklang, dafs nach Kopp's Untersuchungen der Sauerstoff im Aldehyd ein anderes spec. Volum besitzt, als im Alkohol. Ich kann mich aus Gründen, die ich später zu entwickeln Gelegenheit nehmen werde, nicht zu dieser Ansicht bekennen, und habe defshalb Untersuchungen über das Verhältnifs des Aldehyds zum Elaylchlorür unternommen, zu dem Zwecke, die wahre Constitution des Aldehyds zu ergründen, so wie die des Elaylchlorürs.

Auf den ersten Blick scheinen beide Körper ihren Formeln gemäfs ganz nahe verwandt, indem man an eine Substitution des Sauerstoffs im Aldehyd durch Chlor denken kann. Wäre diefs der Fall, so sollte man zu dem Glauben berechtigt sein, das Chlor des Elaylchlorürs liefse sich wieder durch Sauerstoff austauschen, z. B. bei seiner Behandlung mit Silberoxyd. Elaylchlorür wirkt bei der Siedhitze desselben auf Silberoxyd nicht ein; wurde dasselbe aber im verschlossenen Rohr mit 2 Aeq. AgO bis 120° erhitzt, so fand eine theilweise Zersetzung statt. Es liefs sich die Bildung von Chlorsilber erkennen neben noch unzersetztem Silberoxyd. Die Flüssigkeit in der Röhre selbst schien unverändert, aber beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich eine mächtige Span-

nung im Innern, denn es genügte ein einziger Feilenstrich, um die Spitze mit heftigem Knall abzuwerfen, weshalb vorsichtig dabei verfahren werden muss. Die Flüssigkeit war sogleich verschwunden und nur ein lauchartiger Geruch wahrnehmbar, gleich dem, welchen die Verbindung C^4H^3Cl besitzt, die schon bei — 15° siedet. Aus dem in der Röhre befindlichen Silberoxyd liefs sich durch Ammoniak eine ziemliche Menge Chlorsilber ausziehen. Auf diese Weise war also keine Substitution des Chlors durch Sauerstoff vor sich gegangen.

Ich versuchte, dieselbe durch Kalihydrat zu bewirken, wobei möglicherweise, wenn eine Ersetzung stattfand, die sich bildende Verbindung $C^4H^4O^2$ durch Aufnahme von 2 At. HO in Glycolalkohol übergehen konnte. Es wäre diefs letztere nicht unwahrscheinlich gewesen, da aus der Verbindung eines $C^4H^4O^2$ mit 2 At. Essigsäure durch Kalihydrat Wurtz Glycolalkohol erhalten hatte. Zu diesem Zwecke wurde Elaylchlorür mit überschüssigem Kalihydrat in Röhren eingeschmolzen und im Oelbade erhitzt. Bei einer Temperatur von 130° bis 140° explodirten dieselben regelmäfsig, defshalb konnte nur eine solche, die bis 125° ging, angewandt werden. Im Innern des Rohrs fand sich nach mehrstündigem Erhitzen neben überschüssigem Kalihydrat eine ziemliche Menge einer leichtbeweglichen Flüssigkeit. Trotzdem die Röhre mit Eis abgekühlt worden war, fand beim Oeffnen heftige Explosion statt und augenblicklich war sämmtliche Flüssigkeit aus der Röhre verschwunden: Es war der nämliche lauchartige Geruch bemerkbar, wie bei dem Versuch mit Silberoxyd. Also auch Kalihydrat hatte nur 1 Atom Chlor wegzunehmen vermocht, unter Bildung von C^4H^3Cl, Wasser und Chlorkalium. Es scheint defshalb wahrscheinlich, dafs das Elaylchlorür nicht Aldehyd sei, in dem der Sauerstoff durch Chlor ersetzt gedacht werden kann.

Einige Versuche mit Aldehyd, die ich bald werde mittheilen können, führten darauf, den umgekehrten Weg zu versuchen, zu sehen nämlich, ob Aldehyd sich seiner beiden Atome Sauerstoff berauben und sie durch Chlor ersetzen liefse. Zu dem Ende versuchte ich die Einwirkung von Aldehyd, welches aus krystallisirtem Aldehydammoniak mit Schwefelsäure durch Destillation im Wasserbade dargestellt worden war, auf $Sn\,Cl^2$, in der Meinung, dafs sich SnO^2 und $C^4H^4Cl^2$ bilden möchte. Die Einwirkung beider ist heftig, es entsteht aber $SnCl$ und kein SnO^2, wefshalb ich, wenig Hoffnung auf diesen Versuch setzend, mich statt Zinnchlorids des Phosphorsuperchlorids bediente. Beim Zugiefsen des Aldehyds zu dem in einer Retorte befindlichen Phosphorsuperchlorid trat Wärmeentwicklung ein unter Bildung von wenig Salzsäuregas, welches in so geringer Menge auftrat, dafs es nur von Spuren Wassers, welches dem Aldehyd beigemischt war, herrühren konnte. Die Retorte wurde durch kaltes Wasser kühl gehalten und so lange Aldehyd in kleinen Portionen zugesetzt, als noch ein Ueberschufs von Phosphorsuperchlorid vorhanden war. Beim Erwärmen löste sich alles zu einer homogenen Flüssigkeit auf, welche nun destillirt wurde. In der Retorte trat allmählig Schwärzung und Abscheidung einer kohligen Masse ein. Als das Thermometer bis 100° gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt. Das jetzt Uebergehende gab sich beim Vermischen mit Wasser als Phosphoroxychlorid zu erkennen. Das erstere Destillat hingegen mit Wasser vermischt liefs einen öligen Körper fallen, welcher durch Waschen mit Wasser von dem anhängenden Phosphoroxychlorid befreit wurde. Nachdem derselbe mit Chlorcalcium entwässert worden war, wurde er von Neuem destillirt. Fast Alles ging bei dem constanten Siedepunkt von 60° über (zwischen 59° und 61°), nur ein geringer Theil von höherem Siedepunkt blieb in der Retorte. Das bei 60° über-

gegangene Destillat stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die einen süfslich ätherischen Geruch und Geschmack besitzt, dem des Chloroforms täuschend ähnlich und ein spec. Gewicht bei $4^0{,}33 = 1{,}189$.

Eine Chlorbestimmung ergab genau den Chlorgehalt des des Elaylchlorürs. Es wurden dazu verwandt: 0,450 Grm. Diese über glühenden reinen Kalk geleitet, wobei nur etwas Geruch nach naphtalinartigen Producten auftrat, lieferten: 1,302 Grm. AgCl = 0,322 Cl.

0,539 Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, wobei eine Spirale metallischen Kupfers im vordern Theil der Röhre lag, lieferten: 0,2170 Grm. Wasser und 0,4825 Grm. Kohlensäure.

Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende Formel:

	berechnet	gefunden	
C^4	24,24	—	24,44
H^4	4,04	—	4,47
Cl^2	71,71	71,55	—
	99,99		

Dieser Körper ist also mit dem Elaylchlorür isomer, unterscheidet sich aber von letzterem durch seinen um 22° niedereren Siedepunkt, sowie durch sein geringeres spec. Gewicht und sein Verhalten zu alkoholischer Kalilösung, wodurch er in der Kälte fast gar nicht zersetzt wird, beim Erwärmen unter Abscheidung von Chlorkalium ebenfalls nur schwierig, denn selbst nach längerem Kochen war der Geruch der Verbindung noch wahrnehmbar. In ein Rohr mit alkoholischer Kalilösung eingeschmolzen und längere Zeit im Wasserbade erhitzt, lieferte er Chlorkalium und eine flüchtige Chlorverbindung, welche bei der Wärme der Hand daraus entwich und mit heller, grüngesäumter Flamme brannte. Er mufs vielleicht mit dem

Oenanthylenchlorür $C^{14}H^{14}Cl^2$ und dem

Chlorür des Valeraldehyds $C^{10}H^{10}Cl^2$

$C^4H^4Cl^2$

in eine Reihe gebracht werden, und würde in der Benzoësäurereihe ein entsprechendes Glied im Chlorbenzol $C^{14}H^{6}Cl^{2}$ haben.

Danach ist es sehr wahrscheinlich, dafs er der wahre Chloräther des Glycols ist, für welchen Wurtz*) das Elaylchlorür ansieht.

Da nun der Sauerstoff des Aldehyds ein anderes spec. Volum hat, als der der Alkohole, so mufs er nothwendig in einer andern Verbindung im Aldehyd enthalten sein, als im Alkohol. In letzterem aber ist er sehr wahrscheinlich mit Wasserstoff verbunden, er mufs defshalb im Aldehyd also sehr wahrscheinlich mit Kohlenstoff verbunden sein, und zwar wäre dann die rationelle Formel des Aldehyds: $C^{2}H^{4}$, $C^{2}O^{2}$, d. h. eine Verbindung von Sumpfgas mit Kohlenoxyd.

Demnach wäre die rationelle Formel der oben dargestellten Chlorverbindung: $C^{2}H^{4}$, $C^{2}Cl^{2}$ d. h. sie wäre eine Verbindung von Sumpfgas mit Einfach-Chlorkohlenstoff. Das Elaylchlorür aber müfste betrachtet werden,

als $C^{4}H^{2}, \begin{matrix} HCl \\ HCl \end{matrix}$ d. h.

als der Chloralkohol des Kohlenwasserstoffs $C^{4}H^{2}$ (Vinilyl).

Gewöhnlicher Alkohol	Vinylalkohol	Elaylchlorür
$C^{4}H^{4}, HO$	$C^{4}H^{2}, HO$	$C^{4}H^{2}, HCl$
HO	HO	HCl

Das sogenannte Chlorelayl, welches durch alkoholische Kalilösung aus dem Elaylchlorür entsteht, würde als Chlorwasserstoff-Vinilyl $C^{4}H^{2}$, HCl dem Chlorwasserstoff-Elayl $C^{4}H^{4}$, HCl (Chloräthyl) analog betrachtet werden müssen.

Man wäre danach nicht zu der Annahme genöthigt, das Elayl sei ein zweibasisches Radical, welches doch gar nicht mit

*) Compt. rend. XLV, 229; diese Annalen CIV, 174.

der Bildungsweise von Bromäthyl aus demselben, durch einfaches Behandeln mit Bromwasserstoff, wie mit der Darstellung des Alkohols aus demselben, welch beides die schönen Versuche Berthelot's uns gelehrt haben, zu reimen wäre. Wollte man aber seine Zuflucht zu 2 isomeren Elaylen nehmen, die in einander übergehen könnten, würde man nur Hypothese auf Hypothese bauen, ohne den innern Zusammenhang, der durch die einfachen Beziehungen so schön dargelegt wird, einzusehen.

Aus der obigen Betrachtungsweise des Aldehyds würden sich leicht die zweibasischen Alkohole ableiten lassen. Die Gruppe C^2H^4, C^2O^2 würde hier die Stelle des mit einem Atom Wasser verbundenen Elayls (Aether) im gewöhnlichen Alkohol vertreten:

gewöhnlicher Alkohol	Glycolalkohol
(C^4H^4, HO)	(C^2H^4, C^2O^2)
HO	HO, HO

und die Bibasicität nothwendig aus der zweibasischen Natur von (C^2H^4, C^2O^2) folgen:

$C^2H^4 =$ 1-basisch; $C^2O^2 =$ 2-basisch folglich

$1 + 2\,(-1) = 2.$

Es ist bis jetzt nicht gelungen, den Aether des Glycolalkohols, falls man einen andern Körper als das Aldehyd darunter versteht, darzustellen; beim Benzolalkohol

$$= (C^{12}H^6, C^2O^2)$$
$$HO \quad HO$$

trat an dessen Stelle immer nur Bittermandelöl auf. Deshalb scheint es auch ferner wahrscheinlich, dafs die Aldehyde selbst die Aether der zweibasischen Alkohole sind, so wie sich von selbst aus der zweibasischen Natur dieser Alkohole ergiebt, dafs die beiden Atome Wasser, welche sie enthalten, dieselbe Rolle spielen, wie das eine Atom im gewöhnlichen Alkohol.

Diese Betrachtungsweise der Verbindungen wird vielleicht, da sie mit den gegenwärtigen Anschauungen nicht übereinstimmt, etwas auffallend erscheinen, zumal ich sie nicht im nöthigen Zusammenhang hier vortragen kann, sondern nur als Bruchstück späterer Mittheilungen voraus citirt habe; sie wird aber schon bei näherer Betrachtung wohl etwas ihres, wie mir dünkt, rationellen Charakters verrathen, und fliefst aus dem allgemeinen Princip, zu welchem die chemische Wissenschaft nöthigt, *alle Verbindungen in binäre aufzulösen*, weil *dann erst* für den forschenden Geist ein Ruhepunkt erreicht ist, von dem aus er weiter in die noch völlig geheimen Verhältnisse der *Isomerieen* und *Allotropieen* vordringen kann.

Zum Schlufs dieser Mittheilung knüpfe ich nochmals an die obenerwähnte von Kopp*) entdeckte Thatsache an, dafs der Sauerstoff zweierlei spec. Volume besitzt. Betrachtet man alle die sauerstoffhaltigen Verbindungen, für welche genannter Forscher das spec. Volum bestimmt hat, so findet man, dafs es in der That sehr wahrscheinlich ist, der Sauerstoff besitze, je nachdem er mit Wasserstoff in diesen Verbindungen verbunden ist, das spec. Volum 3,9 (aufserhalb des Radicals), oder je nachdem er mit Kohlenstoff verbunden ist das von 6,1 (im Radical).

Im Wasser, den Alkoholen und den einfachen Aethern ist er mit Wasserstoff zu HO verbunden, hat defshalb das spec. Volum 3,9; in den Aldehyden ist er mit Kohlenstoff zu C^2O^2 verbunden und hat das spec. Volum 6,1; in den Säuren ist er theilweise mit Wasserstoff, theilweise mit Kohlenstoff verbunden. In den fetten Säuren sind 2 At. Sauerstoff mit 2 At. Wasserstoff zu 2 HO und 2 At. Sauerstoff mit 2 At. Kohlenstoff zu C^2O^2 verbunden.

---

*) Diese Annal. XCVI, 165.

Die Formeln sind:

$$\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}C^2O^2 = \text{Ameisensäure}$$

$$C^2H^2,\ \left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}C^2O^2 = \text{Essigsäure}$$

$$C^4H^4,\ \left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}C^2O^2 = \text{Propionsäure}$$

. . . . . .

Bei der Benzoësäure findet das nämliche Verhältnifs statt:

$$C^{12}H^4,\ \left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}C^2O^2$$

Ebenso bei den Aethern der fetten Säuren:

$$\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}C^2O^2 \\ C^4H^4, \\ = \text{Ameisensaures Aethyl}$$

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2,\ HO\\C^2H^2,\ HO\end{matrix}\right\}C^2O^2 = \text{Essigsaures Methyl}$$

. . . . . .

Bei den wasserfreien fetten Säuren (Anhydriden) verhält sich der mit Wasserstoff verbundene Sauerstoff zu dem mit Kohlenstoff verbundenen wie 1 : 2:

$$(C^2H^2, HO)C^2O^2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C^2H^2,\ HO\\C^2H^2,\ HO\end{matrix}\right\}C^2O^2$$

$$\text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C^2H^2,\ HO\\(C^2H^2,\ HO)C^2O^2\end{matrix}\right\}C^2O^2$$

Für alle diese Verbindungen berechnet sich das spec. Volum gleich, mag man dem eben Angeführten beipflichten, oder der Ansicht huldigen, nach welcher der Sauerstoff im Radical von dem aufserhalb desselben zu trennen und beiden verschiedenes spec. Vol. zuzuschreiben ist. Anders wird es bei den kohlensauren und oxalsauren Aethern; hier findet eine Differenz in den Formeln statt. Für die verschiedenen Formeln berechnet ist das spec. Volum folgendermafsen:

		ber. spec. Vol.		ber. sp. Vol.	beob. sp. Vol.
I.	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^2O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$	137,8	$\left.\begin{matrix}C^4H^4,\ HO\\C^4H^4,\ HO\end{matrix}\right\}C^2O^4$	142,2	139
II.	$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^4O^4\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2$	117,0	$\left.\begin{matrix}C^2H^3,\ HO\\C^2H^3,\ HO\end{matrix}\right\}C^4O^6$	121,4	116,3
III.	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4O^4\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$	161,0	$\left.\begin{matrix}C^4H^4,\ HO\\C^4H^4,\ HO\end{matrix}\right\}C^4O^6$	165,4	167

Die Differenz im spec. Volum der Verbindungen für die verschieden betrachteten Sauerstoffatome beträgt nur 4,4, sie ist also so gering, dafs sie innerhalb der Fehlergrenzen, welche sich bei Vergleichung beobachteter und berechneter spec. Volumina herausstellen, selbst liegt, kann daher hierbei nicht mafsgebend sein. Bei I. und II. ist die Berechnung nach den andern Formeln übereinstimmender mit der Beobachtung, dagegen bei III. ergiebt die Berechnung nach dem oben aufgestellten Satz ein bei weitem besseres Resultat. Mit Hülfe der Sauerstoffverbindungen wird sich über diese Differenz der Ansichten wohl wenig entscheiden lassen, vielleicht eher schon mit Hülfe der Schwefelverbindungen, wo die Differenz der spec. Volumina der beiden verschiedenen Atome Schwefel schon, wie Kopp *) vermuthet, = 3 ist, und von wo aus man durch Analogie von der Constitution des Schwefelkohlenstoffs auf die der Kohlensäure schliefsen kann.

Göttingen, den 7. Januar 1858.

*) Diese Annalen XCVI, 309.

Zur Geschichte des Inosits;

von Dr. *Hermann Vohl* in Bonn.

Da das Vorkommen des Inosits in den unreifen Bohnen*) es gestattete, bei dem bedeutenden Gehalt, der sich auf $^3/_4$ pC. der Früchte ergab, denselben in gröfserer Menge darzustellen, so unternahm ich abermals eine Darstellung dieses interessanten Körpers, um ihn zu nachfolgenden Versuchen zu verwenden.

Die grofsen Mengen Inosit, die ich erhielt, erlaubten, eine ausgedehnte Untersuchung zu unternehmen.

Die Krystalle, die zolllang und mehrere Linien dick erhalten wurden, zeigten die schon früher erwähnte Krystallform des Gypses. Es wurden von den an besten ausgebildeten Krystallen, welche nicht streifig waren und von denen man voraussetzen konnte, dafs sie kein Wasser in den Lamellen eingeschlossen hatten, zur Bestimmung des specifischen Gewichtes verwandt. Dasselbe ergab sich bei + 4° R. zu 1,1154, Wasser gleich 1,0000 angenommen. Eine gesättigte wässerige Lösung des Inosits bei 19° C. hatte ein specifisches Gewicht von 1,0548, Wasser gleich 1,0000. In 100 Theilen dieser concentrirten Lösung bei der angegebenen Temperatur waren enthalten:

Inosit	14,294
Wasser	85,706
	100,000.

Demnach lösen 6 Gewichtstheile Wasser annähernd 1 Gewichtstheil Inosit in krystallisirtem Zustande.

*) Vgl. diese Ann. CI, 50. Scherer's Entdeckung des Inosits in Fleischflüssigkeit und Untersuchungen über denselben vgl. daselbst LXXIII, 322, LXXXI, 375, Cloëtta's Untersuchungen, namentlich über die Verbreitung desselben, daselbst XCIX, 289, Müller's Untersuchungen über das Vorkommen desselben im Gehirn daselbst CIII, 140.

Eine Auflösung des Inosits in Wasser wurde bei + 9° C. der Verdunstung über Schwefelsäure sich selbst überlassen, und ich erhielt sehr schön ausgebildete Krystalle desselben, die zwischen 16 und 17 pC. Krystallwasser enthielten. Es war mir nicht möglich, durch Temperaturerniedrigung oder Erhöhung einen anderen Krystallwassergehalt wie 4 Aequivalente zu erzielen.

Wird jedoch eine wässerige Inositlösung bei + 100° abgedampft, so erhält man die Substanz wasserfrei.

Eine Inositlösung, welche unter den Gefrierpunkt des Wassers abgekühlt wird, scheidet während dem Gefrieren den Inosit in weifsen undurchsichtigen Krystallen aus, die beim Aufthauen der Flüssigkeit sich in derselben nur schwierig lösen und durch rasches Filtriren von derselben getrennt werden können. Die Krystalle ergaben sich als wasserfreier Inosit.

Herr Dr. Eichhorn, Lehrer an der königl. landwirthschaftlichen Lehranstalt zu Poppelsdorf, suchte das Ablenkungsvermögen des Lichtstrahls dieser Zuckerart festzustellen, und seine Versuche ergaben, dafs ein Drehungsvermögen bei diesem Körper nicht statt hat. Eine concentrirte Auflösung des Inosits ist nicht syrupartig, und ist der Zersetzung, wenn sonst keine Verunreinigungen in derselben enthalten sind, fast nicht unterworfen.

Dagegen wirkt eine faulende Membrane in der Art zersetzend auf denselben ein, dafs sich, wie Scherer schon früher angab, Butter- und Milchsäure in grofser Menge bildet.

Wird eine concentrirte Inositlösung mit Chlornatrium oder Chlorkalium versetzt, so werden diese Salze von der Lösung leicht aufgenommen. Es gelang mir jedoch nicht, eine ähnliche Verbindung, wie der Traubenzucker mit diesen Salzen eingeht, auch vermittelst des Inosits hervorzubringen. Die Flüssigkeit, welche ich der freiwilligen Verdunstung sowohl

über Schwefelsäure bei einer Temperatur von + 9° C., wie bei gewöhnlicher Stubenwärme überliefs, schied zuerst Kochsalz oder Chlorkalium aus, und später schossen gleichzeitig mit den obengenannten Salzen Inositkrystalle an. Es scheint demnach keine Verbindung des Inosits und der Chloralkalien zu existiren.

Wie ich schon früher angegeben habe, war es mir nicht möglich, den von Cloëtta erwähnten grünen Niederschlag bei der Behandlung des Inosits mit alkalischer Kupferoxydlösung zu erhalten, und rührt diese Reaction offenbar von einer Verunreinigung her. Das Verhalten des Inosits zu basisch-essigsaurem Bleioxyd, wie es Cloëtta angiebt, ist sehr characteristisch für denselben. Wird nämlich auch eine sehr verdünnte Inositlösung, die jedoch keine anderen fremden Bestandtheile, welche auf dieses Bleisalz einwirken können, enthält, mit einer concentrirten Auflösung des Bleisalzes versetzt, so entsteht in der Kälte erst nach längerer Zeit, beim Erhitzen aber sogleich eine wasserklare durchsichtige Gallerte, die vor dem Einflufs der Luft geschützt sich nicht verändert, und nicht, wie Cloëtta erwähnt, einen krystallinischen Niederschlag bildet. Es war nicht möglich, aus dieser gallertartigen Masse einen Körper auszuscheiden, der eine constante Zusammensetzung hatte.

Wird Inosit in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Auflösung im Wasserbade zur Trockne verdampft, so tritt erst bei einer ziemlichen Concentration der Flüssigkeit eine Zersetzung ein. Es entwickeln sich grofse Mengen salpetriger Säure und beim Auflösen des Rückstandes erhält man beim Verdunsten lange Säulen und Nadeln, die einen äufserst sauren Geschmack besitzen und in Wasser leicht löslich sind. Die Auflösung dieser Säure in Wasser gab mit Chlorcalcium einen starken weifsen Niederschlag, der in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure leicht, in Essigsäure jedoch unlöslich war. Diefs spricht für die Oxalsäure. Zur Bestätigung die-

ser Annahme wurde der Kalkniederschlag ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt. Es trat eine starke Kohlensäureentwicklung ein. Die Kohlensäure, welche entwich und durch den Verlust bestimmt wurde, betrug zwischen 68 und 69 pC. des angewandten Kalksalzes. Der oxalsaure Kalk verlangt 68,608 pC. Kohlensäure. Die von der Oxalsäure getrennte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und der oxalsaure Kalk durch Filtration getrennt. Die Flüssigkeit konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden, und schied nach einiger Zeit eine prächtig purpurrothe flockige Masse ab, welche in verdünnter Säure löslich war (Salzsäure, Salpeter- und Essigsäure) und durch Ammoniak aus dieser Lösung unverändert wieder gefällt wurde.

Leider war der Niederschlag so sehr einer Zersetzung unterworfen, dafs an eine Untersuchung weiter nicht gedacht werden konnte. Auch hing die Ausbeute dieses Körpers von der Länge der Einwirkung der Salpetersäure auf den Inosit ab. Jedenfalls ist jedoch dieser purpurrothe Körper derselbe, der die Scherer'sche Inositreaction bedingt.

Auf die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf den wasserfreien Inosit und die Bildung von Nitroïnosit habe ich in einer früheren Abhandlung aufmerksam gemacht. Die Elementaranalyse ergab nachfolgende Zusammensetzung.

Die Substanz mit Kupferoxyd verbrannt ergab an Kohlensäure 58,961 pC., an Wasser 12,618 pC.; dieses entspricht 16,085 pC. Kohlenstoff und 1,406 pC. Wasserstoff.

Die Stickstoffbestimmung wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd gemacht und ergab im Mittel 18,579 pC. Stickstoff:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	16,085	16,000
Wasserstoff	1,406	1,333
Stickstoff	18,579	18,666
Sauerstoff	63,930	64,001
	100,000	100,000.

Diese procentische Zusammensetzung entspricht der Formel C_2HO_6N oder $C_2HO_4 + NO_4$ *). Der Nitroïnosit ist wasserfrei und krystallisirt aus Alkohol in schönen ausgebildeten Rhomboëdern; er ist unlöslich in Wasser und wenn er chemisch rein ist unveränderlich beim Aufbewahren sowohl in feuchter wie trockner Luft. Das Verhalten zu ätzenden Alkalien habe ich schon früher angegeben. Durch gröfsere Mengen dieser Nitroverbindung, welche mir zu Gebote standen, wurde ich in den Stand gesetzt, die Versuche behufs Anwendung derselben zu Zündmasse in den Zündhütchen fortzusetzen, und hat sich die Substanz in der Art bewährt, dafs, wenn eine Darstellung des Inosits aus Trauben- oder Milchzucker entdeckt wird, der Einführung dieser Substanz als Zündmasse nichts im Wege steht.

Die ähnliche Zusammensetzung des Milchzuckers und des Inosits veranlafsten mich, eine Ueberführung des Ersteren in den Letzteren zu versuchen. Zu dem Ende schlofs ich in eine Glasröhre eine concentrirte Milchzuckerlösung ein und setzte dieselbe einer Temperatur von beinahe 200° C. aus. Die Flüssigkeit hatte eine braune Farbe angenommen und war, wenn die Einwirkung der Wärme lange genug gedauert hatte, mit Weingeist ohne Ausscheidung mischbar. Erst bei grofsen Mengen Alkohol, welche zugegeben wurden, schieden sich Krystalle aus, die mit Kupferoxydsalz und Kali Kupferoxydul erzeugten und bei der Verbrennung 36,37 pC. Kohlenstoff, 6,81 pC. Wasserstoff, 56,82 pC. Sauerstoff ergaben. Es war also aus dem Milchzucker Traubenzucker entstanden; eben so wenig gelang es mir, aus Traubenzucker und Mannit Inosit darzustellen.

---

*) Nimmt man die Formel für den wasserfreien Inosit zu $C_{12}H_{12}O_{12}$, so sind durch Einwirkung der Salpetersäure 6 Aequivalente Wasserstoff durch 6 Aequivalente Untersalpetersäure vertreten worden.

Ueber die Producte der trockenen Destillation thierischer Materien;

nach *Th. Anderson.*

Anderson hat von seinen Untersuchungen über diesen Gegenstand jetzt den vierten Theil veröffentlicht*); wir theilen, im Anschlufs an die in vorhergehenden Bänden dieser Annalen**) enthaltenen früheren Untersuchungen, im Folgenden die von ihm erhaltenen Resultate mit.

Es hatte sich schon früher ergeben, dafs aus dem Knochenöl (Dippel'schen Oel) die ganze Reihe der Basen mit Alkoholradicalen vom Methylamin bis zum Butylamin erhalten werden kann, und es war darauf aufmerksam gemacht worden, dafs wahrscheinlich auch *Amylamin* in dem gegen 95° C. siedenden Theile enthalten sei. Die Menge der bei dieser Temperatur erhaltenen Base war nicht beträchtlich, reichte aber hin, mit Sicherheit darin Amylamin erkennen zu lassen. Nach genügender Reinigung wurde die Base in das Platindoppelsalz übergeführt; dieses ergab 33,67 und 33,77 pC. Platin, während sich nach der Formel $C_{10}H_{13}N$, HCl, $PtCl_2$ 33,66 pC. Platin berechnen. Dafs die hier untersuchte Base Amylamin, und nicht eine damit isomere ist, ging aus ihrem Verhalten zu Jodamyl hervor; sie löste sich in letzterem bei dem Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre leicht auf, und bei dem Erkalten der Flüssigkeit schieden sich kleine Krystalltafeln aus, die bei Einwirkung von Kali einen von dem des Amylamins sehr verschiedenen, viel angenehmeren Geruch entwickelten. Die aus diesen Krystallen durch Destil-

*) Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. XXI, Part IV, p. 571.

**) LXX, 32; LXXX, 44; XCIV, 358.

lation mit Kali frei gemachte Base gab in mäfsig verdünnte Salzsäure geleitet ein sogleich als schwerlösliches krystallinisches Pulver sich ausscheidendes salzsaures Salz, welches die Zusammensetzung des *salzsauren Diamylamins* ergab:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	61,80	C_{20}	62,10
Wasserstoff	12,63	H_{24}	12,40
Stickstoff	—	N	7,16
Chlor	18,50	Cl	18,34.

Anderson bespricht noch, ob wohl noch höhere Glieder der Reihe von Basen mit Alkoholradicalen im Knochenöl vorkommen. Die in dieser Beziehung angestellten Versuche und die Betrachtung, welchen Einfluss die Anwesenheit solcher Basen als Verunreinigungen der andern aus dem Knochenöl erhaltenen höher siedenden Basen auf die Zusammensetzung der Verbindungen derselben ausüben müsse, sprechen gegen die Annahme, Caprylamin und ähnliche Basen $C_nH_{n+3}N$ seien in dem Knochenöl enthalten.

Pyridin und Verbindungen desselben.

In dem zweiten Theile seiner Untersuchungen machte Anderson einige Mittheilungen über das Pyridin und das Platindoppelsalz dieser Base, die er damals nur in verhältnifsmäfsig geringer Menge erhalten hatte. Später stellte er sie in gröfseren Quantitäten dar und unterwarf er sie vollständigeren Untersuchungen. Das *Pyridin* ist eine farblose ölartige Flüssigkeit, von sehr scharfem Geruch, nach allen Verhältnissen in Wasser löslich und nur schwierig vollständig frei von diesem zu erhalten. Sein Siedepunkt liegt bei 116°,7 C.; sein spec. Gewicht bei 0° ist = 0,9858. Es fällt die Zink-, Eisen-, Mangan- und Thonerdesalze in der Kälte, Nickelsalze erst beim Erhitzen, und der Niederschlag löst sich in einem Ueberschufs der Base. Kupfersalze geben mit Pyridin

einen blafsblauen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschufs der Base mit tief blauer Farbe auflöst, die von der durch Ammoniak hervorgebrachten nicht zu unterscheiden ist. Das Pyridin hat eine grofse Neigung, Doppelsalze zu bilden, die meistens leicht krystallisiren und welche das Metalloxyd in einem solchen Zustand enthalten, dafs es durch überschüssiges Pyridin nicht gefällt wird.

Die Zusammensetzung des Pyridins ergab sich = $C_{10}H_5N$:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	75,84	C_{10}	75,94
Wasserstoff	6,82	H_5	6,33
Stickstoff	—	N	17,73.

Die Dampfdichte des Pyridins, nach Dumas' Verfahren bestimmt, wurde in einem Versuch bei 164° = 2,912, in einem anderen bei 143° = 2,920 gefunden; für $C_{10}H_5N$ und eine Condensation auf 4 Volume berechnet sie sich = 2,734.

Salzsaures Pyridin bleibt bei dem Eindampfen mit Pyridin neutralisirter Salzsäure auf dem Wasserbad als dicker Syrup zurück, in welchem sich bei dem Erkalten langsam Krystalle bilden und der zuletzt zu einer harten strahligen Masse erstarrt. Das Salz zerfliefst an feuchter Luft und sublimirt in hoher Temperatur unverändert. Auch in Alkohol ist es leicht löslich, doch weniger als in Wasser; in Aether ist es unlöslich.

Jodwasserstoffsaures Pyridin krystallisirt in tafelförmigen Krystallen, die in Wasser und in Alkohol leicht auflöslich sind, aber nicht zerfliefsen. Eine Analyse von unreinem Salz wird S. 342 mitgetheilt. — *Bromwasserstoffsaures Pyridin* ist ein zerfliefsliches Salz und bildet, durch Eindampfen seiner Lösung dargestellt, eine Masse spiefsiger Krystalle.

Salpetersaures Pyridin wird durch Mischen von Salpetersäure mit der Base leicht erhalten. Mischt man concentrirte Säure und von Wasser ganz oder nahezu befreites Pyridin,

so wird viel Wärme entwickelt und die Mischung gesteht rasch zu einer Masse kurzer Krystallnadeln. Das Salz wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser oder besser aus siedendem Weingeist gereinigt, aus welcher letzteren Lösung es sich bei dem Abkühlen derselben in langen Nadeln, selten in dicken Prismen, ausscheidet. Es ist nicht zerfliefslich, aber sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und unlöslich in Aether. In einer Retorte erhitzt schmilzt es und bei sehr langsamer Steigerung der Temperatur kann es zu einer wolligen Masse sublimirt werden; bei rascherem Erhitzen destillirt es in Form einer dicken öligen Flüssigkeit über, die im Hals der Retorte zu einer Masse spiefsiger Krystalle erstarrt. Bei sorgfältig regulirtem Erhitzen sublimirt es ohne Veränderung, aber bei rascher Destillation zeigen sich manchmal rothe Dämpfe in geringer Menge. Auf Platinblech erhitzt entzündet es sich und verbrennt es mit vielem Glanz und sehr rasch. Die mit verschiedenen Präparaten (nach dem Trocknen bei 100°) ausgeführten Analysen ergaben die Zusammensetzung $C_{10}H_5N$, HO, NO_5 :

	gefunden					berechnet
Kohlenstoff	42,31	42,37	42,17	42,18	C_{10}	42,25
Wasserstoff	4,40	4,28	4,32	4,31	H_6	4,22
Stickstoff	—	—	—	—	N_2	19,73
Sauerstoff	—	—	—	—	O_6	33,80.

Zweifach-schwefelsaures Pyridin bleibt, wenn Schwefelsäure mit Pyridin übersättigt und dann im Wasserbad abgedampft wird, als zerfliefsliche krystallinische Masse, die sich in Wasser und in Alkohol nach allen Verhältnissen löst, aber in Aether unlöslich ist. Dieses stark sauer reagirende Salz ergab 45,50 pC. Schwefelsäure; nach der Formel $C_{10}H_5N$, 2 (HO, SO_3) berechnen sich 45,19.

Das *Platindoppelsalz des Pyridins* wurde schon in dem zweiten Theile dieser Untersuchungen beschrieben.

Das *Golddoppelsalz* wird bei Zusatz von Goldchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Pyridin sogleich als ein citrongelbes krystallinisches Pulver niedergeschlagen. Es löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt bei dem Abkühlen dieser Lösung in gelben Nadeln; es ist wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Seine Zusammensetzung ist $C_{10}H_5N$, HCl, $AuCl_3$.

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	14,84	—	C_{10}	14,32
Wasserstoff	1,89	—	H_6	1,43
Stickstoff	—	—	N	3,34
Chlor	—	—	Cl_4	33,90
Gold	46,80	46,62	Au	47,01.

Wird Pyridin in beträchtlichem Ueberschusse zu einer mäfsig verdünnten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd gesetzt, so scheidet sich Zinkoxyd aus. Wird nun eine zur Neutralisation des Pyridins unzureichende Menge Salzsäure zugefügt, so wird die Flüssigkeit sogleich klar; rührt man sie aber rasch um, so erfüllt sie sich alsbald mit einem krystallinischen Niederschlag, der ein Doppelsalz ist. Letzteres löst sich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt bei dem Erkalten in langen glänzenden Nadeln. Schwefelsaures Kupferoxyd giebt bei entsprechender Behandlung einen blafsgrünlichblauen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und aus dieser Lösung in bläulichen Nadeln krystallisirt. Auch die Mangan-, Nickel- und Eisenoxydulsalze scheinen Doppelsalze zu bilden, die aber sehr leicht löslich sind und nicht weiter untersucht wurden.

Zersetzungsproducte des Pyridins.

Das Pyridin ist, wie auch die mit ihm homologen Basen, ein sehr beständiger und den Einwirkungen oxydirender Agentien grofsen Widerstand leistender Körper. Es kann

mit concentrirter Salpetersäure oder mit Chromsäure gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden, und die Behandlung mit diesen Säuren giebt ein schätzbares Mittel ab, diese Basen von sie verunreinigenden empyreumatischen Substanzen zu befreien.

Einwirkung des Chlors auf Pyridin. — Die Einwirkung von Chlor auf Pyridin ist verschieden je nach der Art, in welcher man das erstere Agens einwirken läfst. Bei dem Einleiten von Chlorgas in wässerige Pyridinlösung wird das Gas rasch absorbirt, die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun und entwickelt einen eigenthümlichen stechenden Geruch; bei Zusatz von Kali tritt der Geruch nach unverändertem Pyridin wieder auf und eine gewisse Menge brauner harziger Substanz wird abgeschieden. Bringt man aber überschüssiges Pyridin in ein grofses Gefäfs mit Chlorgas und vertheilt es so rasch als möglich auf die Wandungen des Gefäfses, um Temperaturerhöhung zu verhüten, so bleibt es ganz farblos und verwandelt sich in eine Masse strahliger Krystalle. Bei Zusatz von Wasser lösen sich diese Krystalle unter Hinterlassung eines schneeweifsen amorphen Pulvers, und die Lösung enthält salzsaures Pyridin. Das weifse Pulver riecht schwach, dem Bleichkalk nicht unähnlich. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder in weifsen Flocken gefällt. Mit Wasser während einiger Zeit gekocht wird es weich, ohne indessen vollständig zu schmelzen, und zugleich stöfst es einen eigenthümlich stechenden Geruch aus, anscheinend in Folge theilweiser Zersetzung. Es ist unlöslich in Salzsäure; in concentrirter Salpetersäure löst es sich und die Lösung entwickelt bei dem Kochen rothe Dämpfe, aber bei Zusatz von Wasser wird die gelöste Substanz anscheinend unverändert wieder ausgeschieden. Durch Kali wird das weifse Pulver braun gefärbt und bei dem Kochen zu einer braunen Flüssig-

keit gelöst, aus welcher Säuren braune Flocken niederschlagen. Ammoniak und selbst kohlensaures Ammoniak wirken in ähnlicher Weise ein. Bei dem Erhitzen schwillt das weiße Pulver auf, unter Ausstoßung eines stechenden Geruchs, und es hinterläßt einen voluminösen kohligen Rückstand. Dieses weiße Pulver wurde nicht analysirt, aber ein später zu besprechendes ähnliches Zersetzungsproduct des Picolins wurde genauer untersucht, und mit diesen ist jene Substanz wahrscheinlich analog.

Einwirkung des Broms auf Pyridin. — Wird Bromwasser allmälig einer Pyridinlösung zugesetzt, so wird die Flüssigkeit trübe, und bei zunehmender Menge des zugesetzten Broms scheidet sich eine reichliche Menge einer röthlichen harzigen Substanz aus. Diese ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasser gekocht schmilzt sie und stößt einen stechenden und reizenden, dem des Broms ähnlichen Geruch aus. Salzsäure zersetzt sie, unter Lösung von Pyridin und Freimachen von Brom. Auch Kali zersetzt sie, unter Lösung von Pyridin und Aneignung des Broms. Es könnte hiernach scheinen, daß diese Substanz eine directe Verbindung von Pyridin mit Brom, vermuthlich mit mehreren Aequivalenten des letzteren, sei; Anderson hat sie indessen nicht genauer untersucht. — Wird trockenes Pyridin in trockenen Bromdampf gebracht, so erstarrt es augenblicklich zu einer krystallinischen Masse, die sich bis auf eine geringe Menge einer bräunlichen flockigen Substanz in Wasser löst; die wässerige Lösung färbt sich beim Abdampfen dunkel und hinterläßt einen Syrup, der bei längerem Stehen zu einer Masse kleiner Krystalle von bromwasserstoffsaurem Pyridin erstarrt.

Einwirkung des Jods auf Pyridin. — Wird eine Mischung von Pyridin und Jodtinctur auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, so hinterbleibt eine dunkelbraune Masse, die

sich theilweise in Wasser löst, unter Zurücklassung einer für genauere Untersuchung allzu geringen Quantität brauner leicht zersetzbarer Krystalle. Die wässerige Lösung enthält etwas braune Substanz, die mittelst Thierkohle beseitigt werden kann, und die Flüssigkeit giebt bei dem Verdunsten Krystalle, die der Analyse zufolge aus jodwasserstoffsaurem Pyridin bestehen, doch nicht ganz rein sind. Bei 100° getrocknet ergaben diese Krystalle 62,43 pC. Jod; nach der Formel $C_{10}H_5N$, HJ berechnen sich 61,35 pC.

Picolin und Verbindungen desselben.

Die Picolinverbindungen hat Anderson schon früher*) ausführlicher beschrieben. Da er jetzt eine gröfsere Menge Picolin in Händen hatte, hat er die physikalischen Eigenschaften dieser Base und einige ihrer Zersetzungsproducte genauer untersucht. Er hatte früher für den Siedepunkt des Picolins 133°,3 C. angegeben, aber eine Bestimmung mit einer gröfseren Quantität Picolin ergab ihm jetzt 135°. Das spec. Gewicht fand er = 0,9613 bei 0°, die Dampfdichte (für 166°) = 3,29 (sie berechnet sich für die Formel $C_{12}H_7N$ und eine Condensation auf 4 Volume zu 3,214).

Salpetersaures Picolin wurde früher als eine zerfliefsliche krystallinische Masse beschrieben. Anderson erhielt diese Verbindung jetzt, indem er etwas von dem trockenen Salz mit einer gesättigten Lösung des Salzes übergossen während einiger Wochen in einem dicht verschlossenen Gefäfse stehen liefs, in grofsen vierseitigen, zweiflächig zugeschärften Prismen. Das bei 100° getrocknete Salz ergab bei der Analyse der Formel $C_{12}H_7N$, HO, NO_5 entsprechende Zahlen :

*) Diese Annalen LX, 86.

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	46,06	C_{12}	46,15
Wasserstoff	5,23	H_8	5,12
Stickstoff	—	N_2	17,96
Sauerstoff	—	O_6	30,77.

Zersetzungsproducte des Picolins.

Einwirkung des Chlors auf Picolin. — Wie Chlor auf Picolin, sowohl im trocknen Zustand als auch wenn in Wasser gelöst, einwirkt, ist bereits beschrieben worden, und die erhaltenen Resultate waren nicht einladend, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen. Wird hingegen überschüssiges Picolin in trockenes Chlorgas gegossen, so verwandelt es sich rasch in eine mehr oder weniger deutlich krystallinische Masse, bei deren Behandlung mit Wasser ein blendendweifses amorphes Pulver ungelöst bleibt. Die Eigenschaften dieser Substanz sind denen der entsprechenden Pyridinverbindung vollkommen entsprechend. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; bei dem Kochen letzterer Lösung wird sie zersetzt, wobei zuerst ein dem des Chloräthyls ähnlicher und dann ein stechender Geruch auftritt. Sie ist unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in concentrirter Salpetersäure; Kali zersetzt sie in der Kälte und rascher bei dem Erhitzen; bei dem Erhitzen auf Platin macht sich ein äufserst stechender Geruch bemerkbar und es bleibt ein voluminöser kohliger Rückstand. Die Analyse der im luftleeren Raume getrockneten Substanz entsprach der Formel $C_{12}\overset{H_4}{Cl_8}N$, HCl:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	30,32	C_{12}	30,90
Wasserstoff	2,20	H_5	2,14
Stickstoff	—	N	5,02
Chlor	61,54	Cl_4	60,94.

Hiernach wäre dieser Körper das salzsaure Salz von Trichlorpicolin. Bei 100° zersetzt er sich unter Verlust von Salzsäure und Bräunung; der Rückstand ergab 52,35 pC. Chlor, während sich für $C_{12}\overset{H_4}{Cl_3}N$ 54,2 pC. berechnen.

Einwirkung des Natriums auf Picolin. — Natrium wirkt auf Picolin in der Kälte nicht ein, aber bei Erhitzen bis zum Siedepunkt des Picolins tritt Einwirkung ein, braune Streifen zeigen sich an der Oberfläche des Natriums, und nach längerem Kochen wird die ganze Flüssigkeit dunkelbraun und zuletzt fast schwarz und zähe. Zur genaueren Untersuchung der Einwirkung wurde Picolin mit $^1/_4$ bis $^1/_8$ seines Gewichts an Natrium in einem Kolben, auf welchen eine lange, das Verdampfende condensirende und zurückleitende Röhre aufgesteckt war, im Oelbad erhitzt; als die Einwirkung nach mehreren Tagen beendet war, zeigte sich der Inhalt des Kolbens zu einer dunkelbraunen harten harzigen Masse umgewandelt, die noch Klumpen unveränderten Natriums einschlofs. Die harzartige Masse enthielt Natrium in einer nicht genauer zu ermittelnden Form in Verbindung; sie verbrannte mit rauchender Flamme unter Hinterlassung eines natronhaltigen Rückstands; der Luft ausgesetzt zeigte sie Neigung zu zerfliefsen und wurde sie oberflächlich klebrig. Nach Beseitigung des noch eingemengten Natriums in Wasser gebracht wurde sie in diesem allmälig zu einem zähen dunkelfarbigen Oel von gröfserem spec. Gewicht als Wasser, und Natron löste sich auf. Das Oel roch mehr oder weniger deutlich nach Picolin, je nachdem die Einwirkung kürzere oder längere Zeit gedauert hatte. Als das durch Waschen mit Wasser vom Natron befreite Oel mit Wasser destillirt wurde, ging Picolin über, und im Rückstand blieb eine dicke ölige, erst bei sehr hoher Temperatur überdestillirende Base, welche Anderson als Parapicolin bezeichnet.

Parapicolin. — Für die Darstellung dieser Substanz ist es nicht vortheilhaft, die Einwirkung des Natriums allzulange andauern zu lassen. Anderson liefs das Natrium 2 Tage lang in der angegebenen Weise auf Picolin einwirken, wo noch viel Picolin unverändert war und die Flüssigkeit die Consistenz von dickem Syrup hatte, beseitigte nach Zertrümmerung des Kolbens die Natriumstücke aus dem Inhalt, gab letzteren sammt den Glasstücken, an welchen er sehr fest adhärirt, in Wasser, entfernte, wenn nach einigen Stunden sich das entstehende Oel am Boden des Gefäfses gesammelt hatte, die Glasstücke, gofs die überstehende Flüssigkeit ab, befreite das Oel durch Waschen mit Wasser von Natron und der gröfseren Menge des Picolins, und destillirte es nun aus einer kleinen Retorte. Zuerst ging Wasser mit etwas Picolin über, dann reines Picolin, dann bei sehr hoher Temperatur ein in Wasser unlösliches Oel; in dem Hals der Retorte zeigte sich etwas kohlensaures Ammoniak, Spuren von Pyrrol liefsen sich wahrnehmen, und etwas Kohle blieb als Rückstand. Zur Reinigung des so hoch siedenden ölartigen Parapicolins wurde es in einer Retorte im Oelbad bis zum Siedepunkt des Picolins erhitzt und ein Strom von Wasserstoffgas hindurchgeleitet, in welchem sich etwas Picolin und kohlensaures Ammoniak verflüchtigten; dann wurde die Temperatur auf 193° erhöht, die Vorlage gewechselt, und das noch Rückständige bei 193 bis 204°, unter stetem Durchströmen von Wasserstoffgas durch die Retorte, erhalten. Das Parapicolin wurde auf diese Art weit unter seinem Siedepunkt abgedunstet und viel reiner, als vorher, erhalten; doch ergab es noch Spuren von Pyrrol und zeigte es nach dem Auflösen in Säuren einen deutlich brenzlichen Geruch. Durch eine zweite Rectification im Wasserstoffstrom in der beschriebenen Weise wurde das Parapicolin noch reiner erhalten.

Parapicolin ist ein blafsgelbes Oel, von der Consistenz der fetten Oele; beim Stehen an der Luft färbt es sich braun. Es ist unlöslich in Wasser, theilt jedoch mit diesem geschüttelt ihm seinen Geruch mit. Es löst sich nach allen Verhältnissen in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Es besitzt einen sehr characteristischen empyreumatischen Geruch, der von dem des Picolins ganz verschieden ist, Nichts Stechendes hat, und dem Geruch der Basen sehr ähnlich ist, welche aus den bei sehr hohen Temperaturen übergehenden Portionen des Knochenöls sich erhalten lassen und wahrscheinlich auch Parapicolin enthalten. Der Geruch des letzteren haftet den Fingern hartnäckig an. Es giebt schwache Nebel, wenn ihm ein in Salzsäure getauchter Glasstab genähert wird; es bläut geröthetes Lackmus. Bei dem Kochen desselben mit starker Salpetersäure entwickeln sich rothe Dämpfe, und bei nachherigem Zusatz von Wasser scheidet sich eine geringe Menge einer harzigen Substanz aus, aber der gröfsere Theil des Parapicolins wird auf Zusatz von Kali unverändert wieder erhalten. Es giebt mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen smaragdgrünen Niederschlag, dessen grüne Lösung in Salzsäure ein Doppelsalz enthält. Seine Verbindungen sind meistens nicht krystallisirbar und leicht in Wasser löslich. Sein spec. Gewicht ist 1,077; es siedet, unter theilweiser Zersetzung, bei 260 bis 315° C. Die zur Analyse verwendeten Portionen waren mit grofser Sorgfalt destillirt worden. Wegen des hohen Siedepunkts dieser Substanz wurde sie, damit sie vollständig verbrenne, in einem kleinen offenen Röhrchen gewogen, welches in die Verbrennungsröhre gebracht wurde. Die Resultate der Analysen waren :

	gefunden			berechnet	
Kohlenstoff	77,81	77,99	77,89	C_{12}	77,42
Wasserstoff	7,83	7,96	7,99	H_8	7,53
Stickstoff	—	—	—	N	15,05.

Das Parapicolin ist hiernach isomer mit dem Picolin, und diese Isomerie wurde bestätigt durch die Analyse des Platindoppelsalzes der ersteren Base. Dieses Doppelsalz wird bei Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Parapicolin sogleich als ein blafsgelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver niedergeschlagen; es ergab 32,59 und 32,28 pC. Platin, während sich nach der Formel $C_{12}H_7N$, HCl + $PtCl_2$ 32,98 pC. berechnen. Anderson vermuthet auf Grund des hohen Siedepunkts und der anderen Eigenschaften des Parapicolins, dafs es mit dem Picolin polymer und seine Formel wohl $C_{24}H_{14}N_2$ sei. Da sich die Dampfdichte des Parapicolins nicht ermitteln und die wahre Formel dieser Base sich in anderer Weise nicht feststellen läfst, so bleibt Anderson's Ansicht, das Parapicolin entstehe durch die Vereinigung von 2 At. Picolin zu Einem Atom, nur eine wahrscheinliche Hypothese.

In welcher Weise das Natrium bei der Umwandlung des Picolins in Parapicolin mitwirkt, ist nicht klar. Ein grofser Theil des Natriums bleibt dabei unverändert, ein Theil aber geht eine Verbindung ein, wie Anderson vermuthet 1 Aeq. Wasserstoff des Picolins ersetzend, so dafs $C_{12}H_6NaN$ entsteht; dieses Harz gäbe dann mit Wasser Parapicolin, entsprechend der Gleichung:

$$2\,C_{12}H_6NaN + 2\,HO = C_{24}H_{14}N_2 + 2\,NaO.$$

Es liefs sich indessen bei der Einwirkung des Natriums auf Picolin, die sehr langsam erfolgt, keine Wasserstoffentwicklung nachweisen.

Die Salze des Parapicolins, die meistens nicht krystallisirt erhalten werden können, hat Anderson nur wenig

untersucht. Das schwefelsaure Salz bildet eine gummiartige Masse, ist leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol. Das salpetersaure Salz wird nach dem Eindampfen von mit Parapicolin gesättigter Salpetersäure als syrupdicke Flüssigkeit erhalten, die bei dem Abkühlen langsam zu einer Masse kurzer Krystallnadeln erstarrt; es ist nicht zerfliefslich, aber sehr leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol. Salzsaures Parapicolin ist ein in Wasser leicht lösliches amorphes Harz. Bei Zusatz von Quecksilberchloridlösung zu einer alkoholischen Lösung von Parapicolin entsteht ein reichlicher molkiger Niederschlag, der in Alkohol und in Wasser unlöslich ist, aber auf Zusatz weniger Tropfen Salzsäure sich leicht auflöst. Die Verbindung mit Goldchlorid ist eine gelbe unlösliche amorphe Substanz, die sich bei der Siedehitze zersetzt.

Anderson stellt die physikalischen Eigenschaften der Basen der Pyridinreihe zusammen, wie sie seine neueren Untersuchungen möglichst reiner Präparate ergeben haben, und theilt zur Vervollständigung seiner früheren Angaben über das *Lutidin* noch mit, dafs die Dämpfdichte desselben (für 201°) = 3,839 gefunden wurde (für die Formel $C_{14}H_9N$ und eine Condensation auf 4 Volume berechnet sie sich = 3,699). Die Zusammenstellung ist:

	Formel	Siedepunkt	Spec. Gewicht d. Dampfs	Spec. Gewicht d. Flüssigk. bei 0°	Spec. Vol. bei 0°
Pyridin	$C_{10}H_5N$	116°,7 C.	2,916	0,9858	80,1
Picolin	$C_{12}H_7N$	135	3,290	0,9613	96,7
Lutidin	$C_{14}H_9N$	154,5	3,839	0,9467	113,0
Collidin	$C_{16}H_{11}N$	180	?	0,9439	128,2.

Anderson bemerkt, dafs die Siedepunkte der drei ersten Basen der von Kopp hervorgehobenen Siedepunktsregelmäfsigkeit sich sehr genau anschliefsen, der Siedepunkt

des Collidins aber damit nicht in Einklang steht. Die spec. Gewichte der höheren Glieder der Reihe sind — wie diefs bei homologen Substanzen allgemein der Fall ist, wenn man die spec. Gewichte für dieselbe Temperatur vergleicht — etwas kleiner als die der niedrigeren. Aus den spec. Volumen läfst sich, da sie wegen mangelnder Kenntnifs der Ausdehnung nicht für die Siedepunkte bestimmt werden können, Nichts folgern.

Pyrrol.

In den verschiedenen Theilen dieser Untersuchungen wurde wiederholt auf eine von Runge*) im Steinkohlentheer entdeckte und von ihm als Pyrrol bezeichnete Base Bezug genommen. Runge beschrieb diese Substanz als ein Gas; doch scheint er sie nie im reinen Zustande dargestellt, sondern nur ihre bemerkenswerthe Reaction mit Fichtenholz wahrgenommen zu haben; er giebt von ihr an, dafs sie nur in sehr kleiner Menge vorkommt und das Ammoniak während der trockenen Destillation begleitet. In dem zweiten Theile der Untersuchungen über die Producte der trockenen Destillation thierischer Materien**), wo Anderson die Darstellung der Basen aus rohem Knochenöl beschrieb, gab dieser an, dafs bei der Destillation der sauren Lösung ein Oel übergeht, das die characteristische Reaction des Pyrrols in hohem Grade besitzt, und welches bei dem Kochen mit mäfsig concentrirten Säuren zersetzt wird, wobei sich eine rothe harzartige Substanz ausscheidet, während die davon getrennte Flüssigkeit mehrere Glieder der Pyridinreihe enthält. An-

*) Pogg. Ann. XXXI u. XXXII.

**) Diese Annalen LXXX, 44.

derson hatte hieraus den Schluſs gezogen, jenes Oel enthalte Glieder der Pyridinreihe gepaart mit einer Substanz, die durch Säuren abgeschieden und zu dem rothen Harz umgewandelt wird. Seine neueren Untersuchungen lassen ihn diese Ansicht als irrig betrachten.

Das bei der Destillation der sauren Lösung der unreinen Pyridinbasen übergehende Oel roch eigenthümlich übel und unangenehm; es war zuerst farblos, wurde aber bald röthlich und war nach wenigen Tagen fast schwarz. Von Wasser befreit begann es bei etwa 120° überzudestilliren; der Siedepunkt stieg während des ganzen Verlaufs der Destillation, zuletzt bis 200°C. Der gröfste Theil des Oels ging bei 138 bis 155° über, aber erhebliche Mengen auch noch bei viel höheren Temperaturen. Alle die einzelnen Portionen hatten einen eigenthümlichen, von dem der Pyridinbasen verschiedenen Geruch und gaben augenblicklich die Pyrrol-Reaction. Bei der Behandlung mit Säuren schied sich die rothe harzartige Substanz ab, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit entwickelte bei Behandlung mit Kali den Geruch nach den verschiedenen Gliedern der Pyridinreihe, je nach dem Siedepunkt der dieser Behandlung unterworfenen Portion. Das pyrrolhaltige Oel wurde nun einer systematischen fractionirten Destillation unterworfen; es fand sich nach einigen Rectificationen eine Andeutung eines constanteren Siedepunkts, sofern bei 132 bis 138° und bei 138 bis 143° vorzugsweise viel überging. Das bei diesen Temperaturen überdestillirte Oel war frisch bereitet ganz farblos, färbte sich aber bald braun, wenn auch weniger rasch als die rohe Substanz. Bei dem Schütteln mit sehr verdünnten Säuren löste sich ein Theil davon sogleich auf, aber der Rückstand wurde nur langsam angegriffen, und es mufste ein grofser Ueberschufs von Säure zugesetzt und anhaltend geschüttelt werden, um die, zuletzt doch vollständig eintretende, Auflösung

zu bewirken. Da es hiernach schien, die Substanz sei ein Gemische von mehreren Körpern, so wurde sie mit einer kleinen Menge verdünnter Säure geschüttelt und die wässerige Lösung abgenommen; auf Zusatz von Kali zu der letzteren Lösung schied sich ein Oel aus, das nach Picolin und zugleich nach Pyrrol roch. Um diefs Picolin zu beseitigen, wurde die ganze Menge der bei 132 bis 143° übergegangenen Portionen mit einer kleinen Menge sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und nach Wegnahme der Lösung diese Behandlung noch zweimal wiederholt. Das Volum des Oels hatte sich jetzt auf ein Drittheil des ursprünglichen vermindert, und da es nun von Picolin und andern solchen Basen befreit zu sein schien, wurde es mittelst festen Aetzkali's sorgfältig getrocknet und nochmals rectificirt, wo sich eine beträchtliche Erniedrigung des Siedepunkts herausstellte. Es begann bei etwa derselben Temperatur zu sieden, wie das rohe Oel, aber die gröfste Portion ging nun zwischen 132 und 138° über und bei höheren Temperaturen als 143° nur sehr wenig; nach 15 Rectificationen ging fast Alles zwischen 134,5 und 138° über. Die so dargestellte Substanz ist ein farbloses Oel, das sich bei Einwirkung von Luft und Licht langsam bräunt; es riecht stark und unangenehm, ganz anders wie Picolin, und schmeckt heifs und stechend. Ein in Salzsäure getauchtes Stück Fichtenholz färbt sich in seinem Dampf augenblicklich schön roth. Bei dem Kochen mit einer verdünnten Säure wird es sofort zu einer rothen harzartigen Masse umgewandelt, welche sich in der Flüssigkeit in so reichlicher Menge bildet, dafs das Gefäfs umgekehrt werden kann ohne dafs etwas ausfliefst. Die von dem Harz abfiltrirte Flüssigkeit ist braun und enthält eine geringe Menge des Harzes in Lösung. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit im Sieden erhalten worden war, um einen ihr anhaftenden eigenthümlichen Geruch zu entfernen und die letzten Spuren

Pyrrol zu zersetzen, wurde Aetzkali zugesetzt und destillirt; es ging Ammoniak über und nur in geringer Menge schien noch eine andere Base vorhanden zu sein, da ein ähnlicher Geruch, wie der des Picolins, bemerkbar war, und aus dem Destillat durch Salzsäure und Platinchlorid aufser Platinsalmiak Spuren eines löslicheren Platindoppelsalzes erhalten wurden.

Anderson betrachtete lange das so erhaltene Oel als möglichst reines Pyrrol, namentlich da die Producte von verschiedenen Darstellungen übereinstimmende Zusammensetzung ergaben (die Analysen sind S. 355 angeführt). Später fand er, dafs durch Einwirkung von Kalihydrat noch eine kleine Menge einer Verunreinigung beseitigt werden kann, und dafs dann die Eigenschaften des Pyrrols wesentlich andere werden.

Wird Pyrrol mit dem 5- bis 6fachen Gewichte grob gepulverten Kalihydrats in einem Kolben (am besten in einem galvanoplastisch dargestellten kupfernen Gefäfs von der Form eines Kolbens, da das Kalihydrat das Glas angreift) mit vertical aufgesetzter langer Kühlröhre erhitzt, so zeigt es zuerst Verdampfung und Zurückfliefsen des in der Kühlröhre Verdichteten; bei allmäliger Steigerung der Temperatur verdampft aber immer weniger, und zuletzt kann man den Kolben fast bis zum Rothglühen erhitzen, ohne dafs mehr als eine unerhebliche Menge Flüssigkeit noch verdampft. Wird nun die verticale Kühlröhre mit einer abwärts gebogenen vertauscht und alles noch Flüchtige durch Erhitzen ausgetrieben, so geht eine Flüssigkeit über, die nach Pyrrol und Picolin riecht (der Geruch nach Pyrrol tritt um so mehr zurück, je mehr Kali angewandt war). Nach dem Austreiben von allem Flüchtigen wurde der noch geschmolzene Inhalt des Kolbens auf eine kupferne Platte ausgegossen und erkalten gelassen.

Es wurde auf diese Art eine harte weifse, etwas gelbliche, Masse erhalten, die im vollkommen trockenen Zustand

geruchlos war, aber schon bei dem Anhauchen einen angenehmen ätherartigen Geruch entwickelte. Bei dem Lösen dieser Masse in Wasser schied sich ein wohlriechendes farbloses Oel oben aus, welches durch Abnehmen mit der Pipette oder durch Destillation von der alkalischen Lösung getrennt werden konnte. Letztere entwickelte bei dem Sättigen mit Schwefelsäure den Geruch nach einer fetten Säure, und durch Destillation dieser Flüssigkeit wurde ein an Valeriansäure erinnernd riechendes Destillat erhalten. Durch Sättigen dieses Destillats mit kohlensaurem Natron, Abdampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstands mit wasserfreiem Alkohol, Eindampfen der alkoholischen Lösung, Lösen des Rückstands in Wasser und fractionirtes Fällen dieser Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd wurden drei Portionen Silberniederschlag erhalten, deren erste (*a*) die Zusammensetzung des valeriansauren und die dritte (*c*) die des propionsauren Silberoxyds ergab, während die zweite ein Gemenge dieser beiden Salze war. Es ergaben die Analysen:

	a			*c*		
	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden	
C_{10}	28,71	28,30	C_6	19,89	—	
H_9	4,31	4,34	H_5	2,76	—	
Ag	51,67	51,94	Ag	59,66	59,83	59,38
O_4	15,31	—	O_4	17,69	—	

Hiernach enthält das rohe Pyrrol eine geringe Menge von Substanzen, die bei Einwirkung von Kali Valeriansäure und Propionsäure liefern. Bei der äufserst geringen Menge dieser Substanzen war die Natur derselben nicht genauer zu ermitteln.

Das von der Kalilösung durch Destillation abgeschiedene Pyrrol ist frisch bereitet farblos, bräunt sich aber an der Luft. Es schmeckt heifs und stechend; sein Geruch ist angenehm, ätherartig, an den des Chloroforms erinnernd. Es

ist unlöslich in wässerigen Alkalien, in Säuren löst es sich, doch nur langsam. Sein spec. Gewicht ist = 1,077; es siedet bei 138° C. Es giebt mit Fichtenholz die von Runge beschriebene Reaction in ganz besonders starkem Grade. Diese Reaction wird am besten erhalten, wenn man ein Stück Fichtenholz in concentrirte käufliche Salzsäure eintaucht und es dann über ein Pyrrol enthaltendes Gefäfs oder in einen Strom des Dampfs des letzteren bringt; eine blafsrothe Färbung tritt alsbald ein, die allmälig in eine intensiv carminrothe übergeht. Nicht mit allen Arten Fichtenholz läfst sich die Reaction gleich gut hervorbringen, und die letztere scheint mit dem Harzgehalt des Holzes zusammen zu hängen, denn wenn Sägespähne von Fichtenholz mit Alkohol oder Aether ausgezogen werden und Baumwollen- oder Leinenzeug mit dieser Lösung getränkt wird, so erlangt auch dieses Zeug, wenn gleich in schwächerem Grade, das Vermögen, sich nach dem Befeuchten mit Salzsäure in Pyrroldampf zu röthen. — Mit verdünnten Säuren in der Kälte geschüttelt löst sich das Pyrrol unverändert auf, aber bei dem Erhitzen der Lösung scheidet sich eine rothe flockige Substanz ab, und wenn die Flüssigkeit nicht allzu verdünnt war, so gesteht sie zu einer gallertartigen Masse, die bei dem Umkehren des Gefäfses nicht ausfliefst. Dieselbe Umwandlung tritt auch in der Kälte ein, wenn man die saure Flüssigkeit einige Tage lang stehen läfst. Wird Platinchlorid zu einer kalten salzsauren Lösung von Pyrrol gesetzt, so färbt sich diese sogleich dunkel und nach wenigen Minuten scheidet sich ein schwarzer platinhaltiger Niederschlag in reichlicher Menge ab. Bei dem Kochen der salzsauren Pyrrollösung mit Eisenchlorid tritt erst grüne und dann schwarze Färbung ein. Auch zweifach-chromsaures Kali bewirkt Zersetzung unter Bildung eines reichlichen schwarzen Niederschlags; bei dem Erhitzen der salzsauren Pyrrollösung mit schwefelsaurem

Kupferoxyd zeigt sich grüne Färbung und Ausscheidung einer geringen Menge eines schwarzen Pulvers. Pyrrol wird durch Salpetersäure rasch oxydirt, unter Entwicklung reichlicher rother Dämpfe und Bildung einer dunkelrothen Lösung, aus welcher sich bei dem Verdünnen ein gelbes Harz ausscheidet; bei lange fortgesetztem Kochen entsteht Oxalsäure. Eine alkoholische Pyrrollösung giebt mit Quecksilberchlorid und mit Chlorcadmium weiße Niederschläge, ohne indessen die Metalloxyde im Allgemeinen niederzuschlagen.

Von den folgenden Analysen des Pyrrols, welches sich ohne Schwierigkeit vollständig verbrennen läßt, sind die ersten sechs mit rohem oder übelriechendem Pyrrol angestellt (und zwar, mit Ausnahme der beiden ersten, alle mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen), die letzte mit wohlriechendem Pyrrol. Die dabei erhaltenen Zahlen sind:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	71,64	71,42	71,84	71,61	71,54	71,51	71,54
Wasserstoff	8,17	7,71	7,77	8,05	7,80	7,74	7,77.

Sie entsprechen der Formel C_6H_5N, nach welcher sich berechnen:

Kohlenstoff	71,64
Wasserstoff	7,46
Sauerstoff	20,90.

Da keine der Verbindungen des Pyrrols sich zur Feststellung des Aequivalentgewichts desselben eignet, führte Anderson wiederholt Bestimmungen der Dampfdichte dieses Körpers aus. Das noch unreine Pyrrol ergab für die Dampfdichte die Zahlen 2,52 und 2,49, das wohlriechende Pyrrol 2,40. Für die Formel C_6H_5N und eine Condensation auf 4 Volume berechnet sich die Dampfdichte zu 2,31.

Anderson bemerkt noch, daß er für diesen Körper den Namen, den ihm Runge nach der Erkenntniß der characteristischen Reaction beilegte, beibehält, wenn auch die Bezeichnung Pyrrol

den gewöhnlich für organische Verbindungen befolgten Nomenclaturprincipien nicht entspricht. Er betrachtet das Pyrrol als den organischen Basen näher stehend, wie irgend einer anderen Klasse stickstoffhaltiger organischer Substanzen; aber die basischen Eigenschaften des Pyrrols sind nur äufserst schwach.

Noch untersuchte Anderson die leicht zersetzbaren Verbindungen, die das Pyrrol mit Quecksilberchlorid und mit Chlorcadmium eingeht. — Bei dem Mischen alkoholischer Lösungen von Quecksilberchlorid und von Pyrrol scheidet sich sogleich ein weifses Pulver von etwas krystallinischem Aussehen ab, das in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol nur wenig löslich ist, in siedendem Alkohol sich etwas reichlicher löst, aber theilweise zersetzt wird. Auch ein Ueberschufs von Quecksilberchlorid scheint auf diese Verbindung verändernd einzuwirken. Die Analyse der im leeren Raume getrockneten Substanz (von verschiedenen Bereitungen) führte zu der Formel $C_8H_5N + 4\,HgCl$.

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	7,89	7,57	C_8	7,68
Wasserstoff	—	0,81	H_5	0,82
Stickstoff	—	—	N	2,31
Chlor	—	—	Cl_4	23,31
Quecksilber	—	66,89	Hg_4	65,68

Die Verbindung mit Chlorcadmium wird bei dem Mischen alkoholischer Lösungen von Pyrrol und Chlorcadmium als ein weifses krystallinisches Pulver erhalten, das in Wasser unlöslich ist, sich in Salzsäure leicht löst, und für sich oder in Wasser oder in Alkohol suspendirt beim Erhitzen leicht zersetzt wird. Anderson betrachtet diese Verbindung als $2\,C_8H_5N + 3\,CdCl$ (gefunden 23,25 pC. Kohlenstoff und 2,19 Wasserstoff; nach der Formel berechnen sich 23,50 pC. Kohlenstoff und 2,44 Wasserstoff).

Zersetzungsproducte des Pyrrols.

Die Untersuchung der Zersetzungsproducte des Pyrrols führte nicht zu so bestimmten Resultaten, als sich erwarten liefs; Anderson hat sich defshalb darauf beschränkt, nur Einiges über die bei der Einwirkung von Säuren auf Pyrrol entstehende rothe Substanz mitzutheilen.

Pyrrol-Roth. — Dieser Körper wird, wie schon erwähnt, bei dem Kochen von Pyrrol mit überschüssiger Säure gebildet; doch hält es schwer, ihn von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Diefs beruht theils darauf, dafs derselbe geneigt ist eine kleine Menge Säure zurück zu halten, theils namentlich darauf, dafs bei länger fortgesetztem Kochen eine weitergehende Einwirkung, unter dunkler Färbung der sauren Flüssigkeit, eintritt. War letzteres der Fall, so zeigt die rothe Substanz wechselnde Zusammensetzung, und da sich die Zeit, während deren die saure Flüssigkeit im Sieden erhalten werden mufs damit alles Pyrrol umgewandelt werde, nicht genau bestimmen läfst, so liegt hierin eine der hauptsächlichsten Schwierigkeiten, das Pyrrol-Roth rein und stets gleich zusammengesetzt zu erhalten. Nach mehreren Versuchen ergab sich folgendes Verfahren als das zweckmäfsigste: Pyrrol wird unter starkem Umschütteln in Schwefelsäure, die mit 4 bis 6 Theilen Wasser verdünnt ist, gelöst und die Lösung unter stetem Umschütteln über der Gasflamme erwärmt; sobald sich die rothe Substanz in deutlichen Flocken abgeschieden hat, wird sie abfiltrirt und rasch mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis fast alle Säure entfernt ist; das Pyrrol-Roth, welches sich während dieses Auswaschens oberflächlich bräunlich färbt, wird dann mit einer kleinen Menge verdünnter Kalilauge übergossen, wo es sogleich eine schöne Orangefarbe annimmt, die es auch nach dem Auswaschen des Kali's noch behält.

Pyrrol-Roth ist eine schöne leichte poröse Substanz, von orangerother Farbe, die bei Einwirkung der Luft, namentlich bei dem Erhitzen, etwas ins Bräunliche übergeht. Es ist unlöslich in Wasser und wird von dieser Flüssigkeit nicht leicht benetzt. Es ist wenig löslich in kaltem, mehr in kochendem Alkohol und scheidet sich bei dem Abkühlen dieser Lösung wieder in amorphen Flocken aus. Es ist nur wenig löslich in Aether. Es löst sich weder in Säuren noch Alkalien, wird aber bei längerem Kochen damit zersetzt. Durch Salpetersäure wird es, unter Bildung einer harzartigen Substanz, oxydirt, und wenn die Einwirkung dieser Säure lange genug andauert, entsteht Oxalsäure. Bei trockener Destillation des Pyrrol-Roths erhält man ein Oel von äufserst unangenehmem Geruch, das die Pyrrol-Reaction giebt, und es bleibt ein voluminöser kohliger Rückstand. Bei Zutritt der Luft erhitzt entzündet sich das Pyrrol-Roth und verbrennt rasch. Bei längerem Erhitzen auf 100° nimmt es, in Folge langsamer Oxydation, an Gewicht zu. Für die im leeren Raum getrocknete Substanz ergaben die Analysen:

Kohlenstoff	71,52	71,77	72,45	72,20
Wasserstoff	7,29	6,70	6,66	6,87
Stickstoff	13,14	14,05	—	—

Diese Resultate stimmen am besten mit der Formel $C_{24}H_{14}N_2O_2$, nach welcher sich berechnen:

Kohlenstoff	71,28
Wasserstoff	6,93
Stickstoff	13,86
Sauerstoff	7,93.

Dafs die Analysen etwas mehr Kohlenstoff ergaben, schreibt Anderson allzuweit vorgeschrittener Einwirkung der Säure zu, da, wenn bei der Darstellung des Pyrrol-Roths das Sieden etwas zu lange fortgesetzt wird, eine dunkelbraune Substanz mit 74 pC. Kohlenstoff erhalten wird. Die Bildung des Pyr-

rol-Roths $C_{24}H_{14}N_2O_2$ aus dem Pyrrol C_8H_5N erklärt er nach der Gleichung:

$$3\ C_8H_5N - NH_3 + 2\ HO = C_{24}H_{14}N_2O_2.$$

Anderson überzeugte sich, dafs die Säure, welche die Umwandlung des Pyrrols zu Pyrrol-Roth bewirkte, wirklich Ammoniak aufnahm.

Der Gehalt des Knochenöls an Pyrrol ist nicht unbeträchtlich; bei den früheren Versuchen Anderson's zur Darstellung der im Knochenöl enthaltenen Basen, wo die mit Schwefelsäure bereitete Lösung der letzteren mit überschüssiger Säure anhaltend, mehrere Tage lang, gekocht wurde, um die Verunreinigungen der Basen zu beseitigen, wurden grofse Mengen Pyrrol zu unreinem Pyrrol-Roth umgewandelt. Nach seinen späteren Versuchen ist ein so lange fortgesetztes Kochen mit Schwefelsäure nicht nöthig, da oxydirende Agentien, Salpetersäure oder noch besser saures chromsaures Kali, das Pyrrol bald zersetzen, ohne auf die Basen selbst einzuwirken.

Anderson kündigt noch an, dafs ein folgender Theil seiner Untersuchungen die nicht basischen Bestandtheile des Knochenöls behandeln wird. Er hat gefunden, dafs aus diesem Theil des Knochenöls durch wiederholte Rectification eine schon bei 65°,5 C. siedende Flüssigkeit erhalten werden kann, die sich in einer Kältemischung zu zwei deutlich getrennten Schichten sondert. Die bei höherer Temperatur siedenden Portionen zeigen diese Eigenthümlichkeit nicht; sie enthalten Benzol und anscheinend auch Homologe desselben, ferner die der Reihe der fetten Säuren entsprechenden Alkoholradicale, und auch stickstoffhaltige Verbindungen, die durch alkoholische Kalilösung und durch Natrium zersetzbar sind.

Kupfer in Chlorwasserstoffgas.

Ueber das Verhalten des Kupfers zu Chlorwasserstoffgas bei höherer Temperatur scheint nichts bekannt zu sein. Versuche, die ich hierüber anstellen liefs, haben gezeigt, dafs das Gas bei mäfsiger Glühhitze, wie sie von einem Glasrohr ausgehalten wird, vom Kupfer, in Draht- oder Blechform, mit Leichtigkeit zersetzt wird, unter Bildung von Kupferchlorür, das in den abwärts gebogenen Theil des Rohrs herabfliefst. Auf diese Weise gebildet ist es farblos und durchsichtig. Die innere Wand des glühenden Theils des Rohrs wird dabei zu schön dunkelrothem Kupferoxydulglas, wahrscheinlich dadurch, dafs hier zwischen den Bestandtheilen des Glases und dem Kupferchlorür oberflächlich eine wechselseitige Zersetzung stattfindet.

W.

Berberin in Caelocline Polycarpa *De Candolle*.

Die gelbe Rinde von Abeocouta in West-Afrika, in welcher Dr. Stenhouse vor einigen Jahren (vgl. diese Annalen XCV, 108) Berberin fand, gehört nach Dr. Daniel's Bestimmung der *Caelocline Polycarpa* De Candolle an. Die Rinde dieses Baumes ist in West-Afrika weit verbreitet in Anwendung, um Häute, Matten u. a. schön gelb zu färben, und wird auch als örtliches Heilmittel bei Geschwüren gebraucht.

Ueber die chemischen Bestandtheile des Gehirns; von Dr. *Wilhelm Müller*.

Zweite Abhandlung.

In Band CIII dieser Annalen theilte ich mit, dafs es mir gelungen ist, in dem wässerigen Auszuge des Gehirns nach vorherigem Coaguliren unter Zusatz von Bleizuckerlösung Harnsäure, Inosit, Kreatin, einen dem Leucin ähnlichen Körper, flüchtige Säuren und Milchsäure nachzuweisen. Bei der angewandten Methode bleibt aber der gröfste Theil der aus der Oxydation und Spaltung der Albuminate und Fette im Gehirn entstehenden Körper in dem Coagulum, aus dem sie sich durch Extraction mit kochendem Weingeist und Aether entfernen lassen. Es sind diefs jene Körper, welche bereits die Aufmerksamkeit älterer Forscher in hohem Grade auf sich zogen, ohne dafs, mit Ausnahme etwa des Cholestearin, von irgend einem andern bis jetzt Zusammensetzung und Eigenschaften hinreichend bekannt wären. Es gehört hieher namentlich der Körper, in dessen Form der gröfste Theil des aus den Albuminaten im Verlauf des Stoffwechsels abgespaltenen Stickstoffs im Gehirn austritt, um dann in irgend einer Weise zu den Endproducten der Stoffmetamorphose verwandelt zu werden, nämlich das sogenannte Cerebrot von Couërbe oder die Cerebrinsäure von Fremy. Es enthält aufserdem das Coagulum noch eine Reihe von flüssigen und festen Fetten, darunter auch phosphorhaltige Körper, ohne dafs auch ihre Natur bis jetzt mit Sicherheit festgestellt worden wäre. Diese Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse über die Zusammensetzung eines so wichtigen Organs entschuldigt sich durch die enormen Schwierigkeiten der Untersuchung; ich selbst lernte diese Schwierigkeiten erst im Laufe der Untersuchung recht deutlich kennen, und trotzdem, dafs ich eine beträchtliche Menge

von Material, das Coagulum von etwa 30 Ochsenhirnen, in Arbeit nahm, gelang es mir nur, hinsichtlich des Cholestearins und Cerebrins zu bestimmten Resultaten zu gelangen, während ich von den übrigen Bestandtheilen des Coagulums keinen in dem Grade rein darstellen konnte, dafs sich über seine Natur ein bestimmtes Urtheil hätte fällen lassen.

Die Methode der Untersuchung war folgende: Das ausgepreſste Coagulum des Gehirns wurde Anfangs mit heifsem Alkohol von 80 pC., später durch Kochen mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether erschöpfend ausgezogen und kochendheifs filtrirt. Beim Erkalten setzte sich eine beträchtliche Menge einer weifsen flockigen Masse ab, welche auf einem Filter gesammelt und getrocknet wurde. Während des Trocknens färbte sich diese Substanz stets röthlich-gelb, vollständig getrocknet stellte sie eine rothgelbe festweiche krystallinische Masse dar. Diese Eigenschaft des aus dem heifsen alkoholischen Auszuge des Gehirns sich abscheidenden weifsen Niederschlags, beim Trocknen eine röthliche Farbe anzunehmen, kannte bereits Vauquelin recht gut; er beobachtete an seiner „weifsen Materie", dafs sie an der Sonne eine gelbe Farbe bekommt, fast wie die der fetten Materie, die man durch Verdunsten des Alkohols erhält, nachdem er diese abgesetzt hat." Fremy leitete diese Erscheinung davon her, dafs die von ihm sogenannte Oelphosphorsäure wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkohol zugleich mit dem unlöslichen Cerebrot und Cholestearin niederfällt und beim Trocknen des Niederschlags diesem seine gelbe Farbe verleiht. Da jedoch die Oelphosphorsäure Fremy's ein nichts weniger als genau characterisirter Körper ist, und die Eigenschaft, an der Luft unter dunklerer Färbung sich zu oxydiren, mehreren Körpern aus der Fettsäurengruppe und ihren Derivaten zukommt, so mufs die Richtigkeit dieser Erklärung vorderhand dahin gestellt bleiben.

Die so gewonnene röthlich-gelbe krystallinische Masse wurde mit kaltem Aether so lange ausgezogen, bis derselbe sich nicht mehr färbte und auf dem Uhrglas keine Spur eines Verdunstungsrückstandes mehr hinterliefs. Es wurde dadurch eine klare gelbrothe Lösung erhalten, während ein gelblichweifser voluminöser Rückstand ungelöst blieb. Die Lösung enthält sämmtliches Cholestearin, und in der That wenigstens einen phosphorhaltigen Körper von den Eigenschaften einer Säure; der Rückstand besteht fast gänzlich aus Cerebrin. Beide Bestandtheile lassen sich durch zweckmäfsiges Verfahren, wie sogleich angegeben werden wird, rein darstellen.

Cholestearin.

Die eben angeführte rothe ätherische Lösung, welche man erhält, wenn man den beim Erkalten des alkoholischen Auszugs vom Gehirncoagulum erhaltenen Niederschlag mit Aether auszieht, wurde durch Destillation von Aether befreit. Der rothe, breiige, von zahllosen Cholestearinkrystallen durchsetzte Rückstand wurde mit Alkohol versetzt und unter Zusatz von überschüssigem Bleioxydhydrat gekocht. Dadurch wurde der gröfste Theil der Fettsäuren an das Blei gebunden und blieb beim Filtriren der kochend heifsen Lösung als grauweifses Pulver auf dem Filter. Das Filtrat schied beim Erkalten eine grofse Masse weifser glänzender Blättchen ab, welche gesammelt wurden. Durch nochmaliges Behandeln mit Bleioxyd in der heifsen alkoholischen Lösung und Umkrystallisiren des erhaltenen Niederschlags aus kochendem Alkohol wurde der Körper rein erhalten und zeigte folgende Eigenschaften:

Weifse, perlmutterglänzende rhombische Tafeln und Blättchen, ohne Geruch und Geschmack, fettig anzufühlen. In Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in Aether und kochendem Alkohol leicht löslich, in der Lösung vollkommen

indifferent. Auf dem Platinblech erhitzt sich schwärzend und aufblähend und hierauf mit leuchtender Flamme und Geruch nach verbranntem Fette ohne Spur von Rückstand verbrennend. Ein Versuch mit Natronkalk und Quecksilberpapier gab den Körper als vollkommen stickstofffrei zu erkennen. Durch Reagentien wird der Körper in der ätherischen Lösung nicht gefällt.

Sprechen schon die angeführten Eigenschaften für die Identität dieses Körpers mit Cholestearin, so wurde diese Voraussetzung noch bestätigt durch die Analyse, welche zugleich die Reinheit desselben zur Genüge constatirte.

0,353 Grm. gaben bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd und beigemengtem doppelt-chromsaurem Kali verbrannt 1,081 Grm. Kohlensäure und 0,384 Grm. Wasser. Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des Cholestearins, wie eine Vergleichung der für diesen Körper berechneten und der gefundenen Werthe ergiebt:

		Berechnet	Gefunden
C_{52}	168	83,93	83,57
H_{84}	24	11,91	12,06
O	8	4,16	4,37
1 Aeq. Cholest.	190	100,00	100,00.

Die Menge des im Gehirn vorhandenen Cholestearins ist eine höchst beträchtliche; es bildet nach v. Bibra den dritten Theil sämmtlicher in Alkohol oder Aether löslichen Gehirnbestandtheile. Dafs dieses Auftreten in so grofser Menge nicht ohne Bedeutung für die Function und die Stoffmetamorphose des Gehirns sein kann, liegt auf der Hand; welches aber diese Bedeutung ist, aus welchen Körpern sich das Cholestearin bildet, darüber sind wir noch völlig im Unklaren. Am reichlichsten findet sich das Cholestearin in Organen und Secreten, welche neben Eiweifs eine reichliche Menge von Fetten enthalten und verbrauchen. In wie weit

aber beide zu seiner Entstehung beitragen, ob es vorzugsweise als ein Spaltungsproduct der Albuminate oder der Fette anzusehen ist, oder ob beide gemeinsam gewisse Atomcomplexe zu seiner Constituirung abgeben, ob und welche Zwischenstufen ferner das Cholestearin bis zu seinem endlichen Austritt aus dem Körper in Form von Kohlensäure und Wasser zu durchlaufen hat, diefs sind Fragen, deren Erledigung bei dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse noch nicht erwartet werden kann.

Cerebrin.

Im Jahre 1813 machte Vauquelin die Beobachtung, dafs aus dem kochenden alkoholischen Auszug des Gehirns beim Erkalten eine weifse Materie sich absetze, welche sich in der Sonne gelb färbt. Vauquelin fand, dafs dieser Körper phosphorhaltig sei, und er war der erste, welcher die Eigenthümlichkeit an demselben nachwies, mit Wasser eine Emulsion zu bilden, welche keine sauren Eigenschaften besitzt und die Lackmustinctur nicht verändert, eben so wenig aber durch Zusatz von Kali verändert wird.

Couërbe schied diesen weifsen Körper in zwei, nämlich das Cholesterote (Cholestearin) und in das von ihm sogenannte Cerebrot. Er stellte das letztere dadurch dar, dafs er Anfangs das Gehirn längere Zeit mit Aether macerirte, bis derselbe kein Fett mehr aufnahm. Hierauf wurde es mit kochendem Alkohol von 40 pC. behandelt, der weifse Niederschlag beim Erkalten des Filtrats gesammelt und mit Aether behandelt, um ihn von dem in Aether löslichen Fette zu befreien, das mit Cholestearin übereinstimmt. Das so erhaltene Pulver zeigte sich rein und weifs, nach dem Trocknen schwach durchscheinend und hierauf ganz das Ansehen des gereinigten Wachses annehmend. Bei gelindem Feuer ausgetrocknet fand er es zerreibbar und pulverisirbar, in kochendem Alkohol

löslich, in kaltem nur in geringer Menge. Die Lösung von Kali und Natron saponificirt es nicht. Couërbe fand in dem Körper P und S.

Fremy unterwarf die Angaben Couërbe's der Experimentalkritik, und kam zu dem Schlusse, dafs das Cerebrot Couërbe's keineswegs eine reine Substanz sei. Sein Verfahren zur Darstellung der von ihm sogenannten Cerebrinsäure war folgendes:

Das in kleine Stücke zerschnittene Gehirn wird wiederholt mit kochendem Alkohol behandelt, indem man es einige Tage damit in Berührung läfst, um dem Gehirn Wasser zu entziehen und zugleich die Albuminate zu coaguliren. Man bringt das Coagulum in einen Mörser, zertheilt es und behandelt es mit Aether. Die ätherische Behandlung mufs zuerst in der Kälte, dann in der Wärme geschehen; die Flüssigkeiten hinterlassen bei der Destillation einen klebrigen Rückstand, das sogenannte ätherische Product.

Der Alkohol setzt beim Erkalten eine weifse phosphorhaltige Substanz ab, die von Vauquelin entdeckt wurde; in Auflösung bleiben nur fette Materien; sie reagirt gewöhnlich sehr deutlich sauer, was von Phosphorsäure herrührt.

Zur Darstellung der Cerebrinsäure nimmt man die durch Abdampfung des Aethers erhaltene Masse wieder in viel Aether auf; es schlägt sich so eine weifse Substanz nieder, die man durch Abgiefsen trennt und die an der Luft bald in eine wachsartige feste Masse übergeht.

Dieser Niederschlag enthält Cerebrinsäure, öfters an phosphorsauren Kalk oder Natron gebunden, an Kali oder Natron gebundene Oelphosphorsäure und Gehirn-Albumin, das durch die erwähnten Körper niedergerissen wird.

Man nimmt den Niederschlag in kochendem absolutem Alkohol auf, den man durch Schwefelsäure schwach sauer gemacht hat. Es bleibt alsdann Gyps und schwefelsaures Natron,

gemengt mit Albumin, ungelöst; man trennt sie durch Filtration. Die Cerebrinsäure und Oelphosphorsäure sind in Auflösung und setzen sich beim Erkalten ab. Die Cerebrinsäure wird mit kaltem Aether gewaschen, wodurch die Oelphosphorsäure entzogen wird. Man löst endlich die Cerebrinsäure in kochendem Aether und krystallisirt sie mehrmals um.

Die so gereinigte Cerebrinsäure ist weifs, von körnig krystallinischem Ansehen, völlig löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Aether. Sie besitzt die merkwürdige Eigenschaft, in kochendem Wasser wie Stärke aufzuquellen, sie scheint aber darin unlöslich zu sein. Sie kommt in einer Temperatur, die ihrem Zersetzungspunkte nahe liegt, zum Schmelzen.

Sie verbrennt unter Ausstofsung eines characteristischen Geruchs und hinterläfst eine schwer verbrennende, deutlich sauer reagirende Kohle. Von Schwefelsäure wird sie geschwärzt, von Salpetersäure nur sehr langsam zersetzt.

Die procentische Zusammensetzung fand Fremy

C	66,7
H	10,6
N	2,3
P	0,9
O	19,5
	100,0.

Es gelang Fremy nicht, den Körper phosphorfrei darzustellen. Dagegen ist die Cerebrinsäure mit allen Basen verbindbar und mufs als eine wirkliche Säure betrachtet werden. Sie unterscheidet sich indessen von den gewöhnlichen organischen Säuren durch ihre Unlöslichkeit in Wasser. Ihre Löslichkeit in Alkohol und kochendem Aether reiht sie den fetten Säuren an, aber sie weicht davon durch ihren sehr hohen Schmelzpunkt und durch ihr Verhalten gegen siedendes Wasser sehr ab.

„Erhitzt man die Cerebrinsäure mit verdünnten Auflösungen von Kali, Natron oder Ammoniak, so löst sie sich nicht auf, verbindet sich aber mit diesen verschiedenen Basen. Mann kann diese Verbindungen erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von Cerebrinsäure mit den erwähnten Basen zusammenbringt; es entsteht sogleich ein in Alkohol fast unlöslicher Niederschlag, der als eine Verbindung von Cerebrinsäure mit der angewandten Base betrachtet werden mufs.

„Kalk, Baryt und Strontian verbinden sich direct mit der Cerebrinsäure, indem sie ihr die Fähigkeit benehmen, mit Wasser eine Emulsion zu bilden. Ich habe eine dieser Verbindungen dargestellt, um das Atomgewicht der Cerebrinsäure zu bestimmen.

„Zur Darstellung des cerebrinsauren Baryts kochte ich zuerst Cerebrinsäure mit Wasser, versetzte alsdann die Flüssigkeit mit einem Ueberschufs von Barytwasser und erhielt sie einige Zeit im Sieden, unter Abhaltung der Kohlensäure; es entstand ein unlöslicher, weifser, flockiger Niederschlag, der vorsichtig getrocknet folgende Zusammensetzung hatte:

„0,141 gaben 0,011 Baryt und 0,130 Cerebrinsäure. Diefs giebt 7,8 pC. Baryt.

„Da die Cerebrinsäure die Eigenschaft besitzt, sich mit allen Basen zu verbinden, so mufs man sie als eine wahre Säure betrachten; sie ist indessen eine schwache Säure, die zwischen den Fettsäuren und denjenigen thierischen Substanzen steht, welche, wie das Albumin und Fibrin, die Fähigkeit haben, sich mit Basen zu verbinden.“

Diesen Angaben Fremy's sah sich bereits v. Bibra genöthigt, vielfach entgegenzutreten. Er stellte die Cerebrinsäure dar, indem er die Auszüge des Gehirns, welche mit kochendem Alkohol erhalten waren, und die beim Erkalten

herausgefallenen Fettmengen mit Kali versetzte und eine Zeit hindurch kochte. Bei hinlänglichem Zusatz von Alkohol färbt sich die Flüssigkeit nach Verlauf einiger Stunden dunkler und wird vollkommen klar.

Nach dem Erkalten und einer Reihe von 24 Stunden hat sich fast alle Cerebrinsäure als cerebrinsaures Kali abgesetzt. Um die Cerebrinsäure vollkommen rein zu erhalten, ist es nöthig, nachdem man das cerebrinsaure Kali durch Salzsäure zersetzt hat, dasselbe wieder zu verseifen, nochmals mit Salzsäure zu zersetzen und diesen Procefs noch einigemale zu wiederholen, wodurch man ein reines Product erhält.

Diese reine Cerebrinsäure stellt ein weifses Pulver dar, das nicht im Mindesten in Gelb spielen darf, wenn die Säure rein ist. Sie ist specifisch leichter als Wasser, quillt aber in demselben auf fast wie Stärke. Der Schmelzpunkt der Säure fällt mit ihrer beginnenden Zersetzung zusammen.

Bei der Elementaranalyse erhielt v. Bibra folgende Zahlen:

	I.	II.
C	66,93	66,66
H	10,73	10,58
N	2,48	2,54
P	0,52	0,52
O	19,34	19,70
	100,00	100,00.

v. Bibra versuchte, die Salze der Cerebrinsäure darzustellen; allein merkwürdigerweise kam er, entgegen den Behauptungen Fremy's, zu dem Resultat, dafs mit keiner der Basen, welche er anwandte, mit Kali, Baryt, Silber, Kupfer, eine Verbindung erhalten werden kann, welche sich als ein Salz betrachten liefse, so dafs dadurch die Angaben Fremy's über die Säurenatur dieses Körpers in ein sehr zweifelhaftes Licht gestellt werden.

Ueber das Verhalten der Cerebrinsäure gegen stärkere Säuren bemerkt v. Bibra, dafs sie sich mit Schwefelsäure in der Kälte nach kurzer Zeit schön purpurroth färbt, nach und nach aber bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure eine tief schwarze Farbe annimmt.

Durch Behandeln mit überschüssiger warmer verdünnter Schwefelsäure erhält man nach einiger Zeit ein schwarz gefärbtes Magma. Wird es mit vielem Wasser verdünnt und filtrirt, so bleibt auf dem Filter ein tief dunkelbrauner zäher Körper, welcher getrocknet ein glänzendes harzähnliches Ansehen hat.

Mit frischer Galle, Wasser und Schwefelsäure tritt dieselbe rothe Färbung ein, wie bei Zucker.

Concentrirte kalte Salpetersäure und Salzsäure, auch längere Zeit mit Cerebrinsäure in Berührung gelassen, scheinen nur wenig auf dieselbe einzuwirken; doch färbt sie sich endlich bei Anwendung von Salpetersäure gelblich und mit Salzsäure behandelt schwach violett oder röthlich, ähnlich wie Albumin. Mit Salpetersäure gekocht entsteht ziemlich starke Entwicklung von salpetriger Säure, und man erhält endlich eine klare gelbe Flüssigkeit. Auch das Kochen mit Salzsäure mufs so lange fortgesetzt werden, bis die letzten Antheile der Cerebrinsäure zerstört sind, und unterbricht man das Kochen, ehe Alles gelöst ist, so findet man nach dem Waschen mit Alkohol und Lösen in kochendem Alkohol oder Aether stets noch unveränderte, deutlich erkennbare Cerebrinsäure unter dem Mikroscop. Es ist wenigstens aus diesen wenigen Angaben zu entnehmen, dafs die Cerebrinsäure selbst den stärkeren Mineralsäuren ziemlich lange widersteht und sich nicht so leicht wie das Cholestearin zersetzt.

So weit erstrecken sich die über diesen Körper vorliegenden Beobachtungen.

Da meine Untersuchungsmethode von vornherein von der meiner Vorgänger verschieden war, so wurde auch die Darstellung des Körpers, den wir aus später zu nennenden Gründen Cerebrin nennen wollen, von selbst modificirt. Bei der ursprünglichen Arbeit waren mehrere Menschengehirne mit überschüssigem Barytwasser zu einer dünnen Milch zerrieben und durch Erhitzen coagulirt worden. Da nach der Angabe Fremy's der cerebrinsaure Baryt in Alkohol selbst beim Kochen unlöslich ist, so konnte ich bei der Extraction des Coagulums mit siedendem Alkohol wohl Cholestearin und einen Theil der Fette, aber keine Cerebrinsäure erwarten. Wie grofs war aber mein Erstaunen, als aus dem siedendheifs filtrirten alkoholischen Auszug beim Erkalten ein voluminöser weifsflockiger Niederschlag sich absetzte, welcher, mit kaltem Aether erschöpfend ausgezogen, einen gelblichen Rückstand liefs, der beim wiederholten Reinigen aus kochendem Alkohol als vollkommen reines Cerebrin mit allen seinen characteristischen Eigenschaften sich darstellte. Ebenso erging es bei dem Coagulum, welches aus der mit Bleizuckerlösung versetzten Gehirnemulsion beim Aufkochen sich abschied. Wurde nämlich der gelblichweifse voluminöse Rückstand, welcher nach Ausziehen der gelbrothen, aus der kochenden alkoholischen Lösung beim Erkalten herausgefallenen Fettmasse mit Aether zurückgeblieben war, mit kochendem Alkohol aufgenommen, so löste er sich in demselben mit Zurücklassung einer unbedeutenden Menge eines gelblich-braunen harzartigen Körpers vollständig. Aus der kochendheifs filtrirten alkoholischen Lösung setzte sich beim Erkalten eine beträchtliche Menge eines weifsen pulverigen Körpers ab. Dieser wurde getrocknet und nun so lange aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, als sich noch eine Spur jenes gelblichen harzartigen Körpers beim Auflösen abschied. Die getrocknete

und auf die angegebene Weise vollkommen gereinigte Substanz zeigte nun folgende Eigenschaften:

Weifses, lockeres, sehr leichtes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, löslich in kochendem Weingeist und Aether, in der Lösung ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether.

Mikroscopisch untersucht durchaus die Form kleiner rundlicher Kugeln darbietend.

Auf Platinblech erhitzt unter eigenthümlichem Horngeruch sich bräunend, hierauf schmelzend und mit rother Flamme verbrennend, mit Hinterlassung einer schwarzen geflossenen Kohle, welche ohne Spur eines Rückstandes verbrennt, ohne dafs hierzu längere Zeit, als z. B. zur Verbrennung der Kohle der Gallensäuren, des Taurins u. s. w. nöthig wäre. Mit Natronkalk im Sublimationsrohr erhitzt Quecksilberpapier schwärzend.

In Ammoniak weder in der Kälte, noch beim Erhitzen löslich, ebenso in Kali oder Barytwasser.

In kaltem Wasser unverändert, in kochendem wie Stärke aufquellend und zu einer dünnen, leicht getrübten Emulsion sich verwandelnd. Diese Emulsion bleibt auch nach dem Erkalten der Flüssigkeit gleich und wird durch Zusatz von Säuren, Alkalien oder Metallsalzen nicht verändert. Wird sie eingedampft, so bleibt ein Rückstand, welcher sich in heifsem Alkohol vollständig löst und beim Erkalten mit allen Eigenschaften des reinen Cerebrins wieder herausfällt.

Salzsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure bewirken in der Kälte keine Veränderung. Beim Kochen mit Salzsäure färbt sich der Körper erst röthlich-violett, später wird er zersetzt, unter brauner Färbung der Flüssigkeit und Abscheidung eines braunen harzartigen, in Säuren und Alkalien unlöslichen Körpers.

Beim Kochen mit Salpetersäure findet eine starke Entwickelung von salpetriger Säure statt und unter gelber Färbung der Flüssigkeit bilden sich an der Oberfläche gelbe öhartige Tropfen, welche beim Erkalten zu einem weifsen fettartigen Körper erstarren.

Mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte behandelt löst sich das Cerebrin mit dunkel purpurrother Farbe; wird diese purpurrothe Lösung mit viel Wasser verdünnt, so wird sie farblos, unter Abscheidung eines gelblichen zähen flockigen Körpers. Diefs Verhalten erinnert aufserordentlich an das analoge der Gallensäuren; es ist mir jedoch nicht gelungen, nach gehörigem Auswaschen jenes gelblichen Körpers durch Erwärmen eine ähnliche Färbung zu erhalten, wie die aus den Gallensäuren durch Frerichs und Städeler erzeugten Chromogene sie darbieten.

Der Körper ist schwefelfrei; aber ebenso liefs sich Phosphor weder durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure und Prüfung der Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak, Eisenchlorid und mit Salmiak, Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia, noch durch Verbrennen mit Kali und Salpeter nachweisen. Bei einem Versuch nach letzterer Methode erhielt ich 0,2 pC. Phosphor; allein eine nachträgliche Untersuchung stellte heraus, dafs die angewandten Reagentien phosphorsäurehaltig waren.

Die Analyse des Körpers liefs sich nicht mit der bei 100° getrockneten Substanz ausführen; denn es zeigte sich, dafs sie bereits bei 80° unter bräunlich-gelber Färbung sich zersetzt. Wenn daher Fremy angiebt, dafs seine Cerebrinsäure bei einer Temperatur schmilzt, welche ihrem Zersetzungspunkte nahe liegt, und bald darauf von dem hohen Schmelzpunkt seiner Substanz spricht, so müssen seine defsfallsigen Beobachtungen auf einem Irrthume beruhen. Die Analysen wurden aus dem angeführten Grunde stets mit der

bei 75° C. getrockneten Substanz ausgeführt, bei welcher Temperatur kein Wasserverlust stattfand; sie führten zu folgenden Resultaten:

I. 0,376 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,943 Kohlensäure und 0,3825 Wasser.

II. 0,5105 Grm. eben so verbrannt gaben 1,2835 Kohlensäure und 0,517 Wasser.

III. 0,5075 Grm. eben so verbrannt gaben 0,5055 Wasser*).

IV. 0,2655 Grm. gaben mit Natronkalk verbrannt 0,197 Platinsalmiak.

V. 0,269 Grm. eben so verbrannt gaben 0,194 Platinsalmiak.

VI. 0,269 Grm. eben so verbrannt gaben 0,188 Platinsalmiak.

Diese Resultate führen zu der Formel

$$C_{34}H_{33}NO_6,$$

wie eine Vergleichung der für diese Formel berechneten und der gefundenen Werthe ergiebt:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{34}	204	68,23	68,35	68,56	—
H_{33}	33	11,04	11,30	11,25	11,06
N	14	4,68	4,69	4,53	4,29
O_6	48	16,05	15,66	15,66	—
1 Aeq. Cerebrin	299	100,00	100,00	100,00.	

Vergleicht man diese analytischen Resultate mit den von Bibra und Fremy erhaltenen, so kann die auffallende Differenz im C-, H- und N-gehalt nicht unbemerkt bleiben. An eine Zersetzung in Folge der Darstellung kann bei meinem Körper nicht gedacht werden; denn wenn er auch als phos-

*) Die Kohlensäure ging verloren.

phorfrei sich herausstellt, so hätte bei einer stattgehabten Zersetzung eine geringere Zahl für Kohlenstoff, Wasserstoff oder Stickstoff sich finden müssen, im Gegentheil liegen aber gerade diese Zahlen alle über den von Bibra und Fremy gefundenen. Der Phosphorgehalt bei beiden Forschern macht es wahrscheinlich, dafs das Cerebrin durch jenes phosphorhaltige Fett verunreinigt war, welches sich durch kalten Aether von ihm trennen läfst; denn wenn dasselbe, wie es die nachher mitzutheilenden analytischen Resultate wahrscheinlich machen, stickstofffrei und zugleich kohlenstoff- und wasserstoffärmer war als das Cerebrin, so mufste C, H und N bei der Analyse erniedrigt sein, wie es denn auch in der That sowohl bei Bibra als Fremy der Fall ist.

Hatten sich somit die Angaben Fremy's über den Schmelzpunkt und die procentische Zusammensetzung seiner Cerebrinsäure als unrichtig erwiesen, so erheischten seine Angaben über die sauren Eigenschaften dieses Körpers eine weitere Controle. Ich erwähnte schon im Eingange, dafs, obwohl das einemal bei der Darstellung eine Behandlung mit überschüssigem Baryt, das anderemal mit essigsaurem Blei vorhergegangen war, trotzdem in beiden Fällen ein Körper gewonnen wurde, der in allen wesentlichen Eigenschaften mit der Cerebrinsäure Fremy's übereinstimmte.

Fremy giebt an, dafs wenn man eine alkoholische Lösung von Cerebrinsäure mit Kali, Natron oder Ammoniak zusammenbringt, sogleich ein in Alkohol fast unlöslicher Niederschlag entsteht, der als eine Verbindung von Cerebrinsäure mit der angewendeten Base betrachtet werden mufs.

Ich controlirte diese Angabe dadurch, dafs die kochende weingeistige Lösung der Cerebrinsäure mit Kalilösung versetzt wurde. Es entstand bei hinreichendem Zusatz von Kali ein voluminöser weifser Niederschlag, der sich bei weiterem

Kochen theilweise wieder löste. Beim kochendheifsen Filtriren blieb auf dem Filtrum ein weifser Körper, welcher getrocknet sich in kochendem Alkohol bis auf einen geringen gelben harzartigen Rückstand löste und beim Erkalten als vollkommen reines Cerebrin herausfiel.

Ganz ähnlich verhält sich der Versuch mit Baryt. Wird zu der kochenden weingeistigen Lösung von Cerebrin Barytwasser im Ueberschufs gesetzt, so entsteht ein voluminöser weifser flockiger Niederschlag. Wird weiter gekocht, so scheidet sich ein gelber harzartiger unlöslicher Körper ab, der an den Wänden des Kolbens fest haftet; die Flüssigkeit klärt sich und enthält in gröfseren Flocken unverändertes weifses Cerebrin, das beim kochendheifsen Filtriren auf dem Filter bleibt. Im Filtrat setzt sich beim Erkalten ein weifser Niederschlag ab, der sich getrocknet gröfstentheils in heifsem Alkohol löst, woraus beim Erkalten reines Cerebrin herausfällt. Nur ein kleiner Theil, gröfstentheils aus kohlensaurem Baryt bestehend, bleibt ungelöst.

Eben so verhält es sich, wenn man die durch Kochen von Cerebrin mit Wasser erhaltene Emulsion mit überschüssigem Barytwasser versetzt und kocht. Nach einiger Zeit klärt sich die Flüssigkeit und das Cerebrin schwimmt in grofsen weifsen Flocken herum. Werden diese auf einem Filter gesammelt und dann in kochendem Weingeist gelöst, so löst sich der gröfste Theil und kohlensaurer Baryt, der sich an der Oberfläche während des Filtrirens abscheidet, bleibt zurück.

Nimmt man zu diesen Resultaten noch die der Bibra'schen Untersuchung, so wird man nicht anstehen, die sauren Eigenschaften unseres Körpers als nicht hinreichend begründet anzusehen. Die Abscheidung eines gelben harzartigen Körpers beim Kochen mit Alkalien deutet darauf hin, dafs, wenn überhaupt Verbindungen mit Alkalien auf dem angegebenen

Wege gewonnen werden können, diese nicht ohne vorherige Zersetzung der ursprünglichen Substanz zu Stande kommen. Ueberdiefs weisen unsere analytischen Resultate darauf hin, dafs die Substanz, welche Fremy vor sich hatte, keineswegs als ein reiner Körper betrachtet werden darf, und wenn es daher Fremy auch gelungen sein sollte, eine Verbindung seiner Cerebrinsäure mit Baryt darzustellen, so fragt es sich immer noch, in wie weit die eigentliche Substanz, in wie weit die Verunreinigung hierbei betheiligt war.

Jedenfalls reichen die von Fremy beigebrachten Gründe nicht aus, unseren Körper für eine gut characterisirte Säure zu erklären, im Gegentheil spricht sein Verhalten gegen Pflanzenfarben so wie gegen Basen dafür, dafs er unter die Reihe der indifferenten stickstoffhaltigen Körper zu stellen sei, und sollte es auch einem späteren Forscher gelingen, Verbindungen unseres Körpers mit Alkalien oder Basen überhaupt darzustellen, so ist dadurch noch kein Grund gegeben, ihn als Cerebrinsäure zu benennen, da genug stickstoffhaltige Körper bekannt sind, welche gegenüber von Basen die Rolle von Säuren spielen können, ohne dafs man sie als solche bezeichnete, wie z. B. Glycin, Allantoïn u. a. Ich schlage daher für den Körper den Namen Cerebrin vor und rechne hieher auch das von Gobley in den Blutfetten gefundene Cerebrin; denn seine Eigenschaften und Zusammensetzung sprechen dafür, dafs es gleichfalls nichts weiter ist als eine Verunreinigung unseres Körpers mit einem phosphorhaltigen Fette.

Von den Zersetzungsproducten des Cerebrins suchte ich die durch Salpetersäure erzeugten weiter zu verfolgen. Wird eine Parthie Cerebrin mit concentrirter Salpetersäure in einer Retorte langsam erhitzt, mit welcher eine Vorlage verbunden ist, so quillt die Substanz beim Beginn des Erwärmens etwas auf; bald darauf entwickeln sich Dämpfe von salpetriger

Säure und es geht eine klare Flüssigkeit in die Vorlage über. Die Entwickelung der rothen Dämpfe nimmt unter starkem Schäumen zu, zugleich wird die Substanz durchsichtig und fliefsend. Beim Beginn des eigentlichen Kochens verwandelt sie sich rasch in ein gelbes durchsichtiges Oel, welches auf der gelb gefärbten Salpetersäure schwimmt und sich nun wenigstens eine Zeit lang nicht weiter verändert. Unterbricht man jetzt die Destillation und gieſst die noch warme Retortenflüssigkeit in ein Glas, so erstarrt beim Erkalten jenes gelbe Oel zu einem gelblich-weifsen festen fettartigen Körper. Dieser läfst sich von Salpetersäure durch Filtriren und Waschen mit Wasser gröfstentheils befreien. Wird der Rückstand in kochendem Weingeist gelöst und kochend heifs filtrirt, so scheidet sich nach 24stündigem Stehen ein weifser, körniger, fettartiger Körper aus. Durch öfteres Umkrystallisiren gewinnt man zuletzt eine vollkommen weifse wachsartige Masse, die sich in Alkohol und Aether, sowohl kaltem als heifsem, ziemlich leicht löst und in der alkoholischen Lösung schwach sauer reagirt.

Mikroscopisch untersucht besteht der Körper aus lauter gröfseren und kleineren Fetttropfen, ohne Spur einer Krystallisation.

Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt die Substanz sehr rasch zu einer gelblichen Flüssigkeit, schwärzt sich sodann und verbrennt mit rother leuchtender Flamme, unter Ausstofsung stark kratzender, nach verbranntem Fett riechender Dämpfe. Durch das öftere Reinigen war der Körper so zusammengeschmolzen, dafs der Rest nur nothdürftig zu einer Analyse ausreichte. Ich theile das Resultat derselben mit, ohne demselben, da eine Controle nicht möglich war, einen Werth beizulegen. 0,161 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,187 Wasser und 0,446 Kohlensäure, entsprechend 12,92 pC. Wasserstoff und 75,52 pC. Kohlenstoff.

Das Resultat deutet darauf hin, dafs sämmtlicher Stickstoff beim Kochen mit Salpetersäure aus der Substanz austritt; doch müssen hierüber erst weitere Versuche entscheiden.

Gehirnfette.

Der alkoholische Auszug des Gehirncoagulums, welcher nach Abscheidung des Cholestearins und Cerebrins stets dunkeler oder heller gelb gefärbt war, so wie die beim Reinigen des Cholestearins und Cerebrins erhaltenen Fettlösungen wurden mit überschüssigem Bleioxydhydrat versetzt und gekocht. Dadurch schied sich fettsaures Blei, anfangs mehr grau, später als rein weifses Pulver, vermischt mit dem Ueberschufs des angewandten Bleioxyds ab und wurde auf dem Filter gesammelt und getrocknet.

Die so gewonnenen fettsauren Bleisalze wurden nun, um zunächst ölsaure Salze zu entfernen, mit kaltem Aether erschöpfend ausgezogen. Derselbe bildete eine intensiv rothgelbe klare Lösung, während die Bleisalze als feines weifses Pulver am Boden blieben. Als der Aether nichts mehr aufnahm, wurde er verdunstet und hinterliefs eine rothgelbe wachsähnliche Masse, von der ein kleiner Theil in kochendem Alkohol löslich sich erwies. Durch wiederholtes Behandeln mit kochendem Alkohol wurde eine geringe Menge eines bleibend weifsen, feinen pulverigen Bleisalzes gewonnen, das sich aber bereits bei 70° C. unter brauner Färbung zersetzte. Der in siedendem Alkohol unlösliche Rückstand wurde in Aether wieder gelöst. Dabei blieb ein gelblich-weifses Pulver in geringer Menge ungelöst. Durch Filtration wurde dieses geschieden und eine vollkommen klare, dunkelrothe, alkalisch reagirende ätherische Lösung gewonnen, welche, der freiwilligen Verdunstung überlassen, eine beträchtliche Menge eines spröden, festen, rothbraunen Körpers ausschied,

welcher sich leicht pulvern liefs und pulverisirt eine röthlichgelbe Farbe zeigte.

Dieser Körper, von dem nahe an 20 Grm. gewonnen wurden, liefs sich durch öfteres Auflösen in Aether und Wiederverdunsten nicht mehr verändern. Er zeigte sich unlöslich in Wasser, kaltem und heifsem Alkohol, löslich dagegen in Aether.

Auf dem Platinblech erhitzt schwärzte er sich, schmolz darauf und verbrannte unter starkem Aufblähen mit eigenthümlichem Geruch und rother Flamme, mit Hinterlassung eines beträchtlichen Rückstands von metallischem Blei, Bleioxyd und pyrophosphorsaurem Bleioxyd.

Ein Versuch mit Natronkalk und Quecksilberpapier gab die Substanz als stickstofffrei zu erkennen, eben so liefs sich Schwefel nicht darin auffinden.

Trotzdem dieser Körper seinen allgemeinen Eigenschaften nach gut characterisirt erschien, zeigten die Analysen doch, dafs es ein Gemenge von Bleisalzen war, welche sich in kaltem Aether lösten.

Die Bleibestimmung, welche in der Art ausgeführt wurde, dafs eine gewogene Menge der Substanz mit Kali und Salpeter vorsichtig verbrannt und der Rückstand in Salpetersäure gelöst und das Blei als schwefelsaures Salz bestimmt wurde, ergab 44,86, 45,17 und 42,86 pC. Pb. Die Kohlensäure- und Wasserstoffbestimmung lieferte 29,7, 29,19 und 28,26 pC. C, ferner 4,31 und 4,19 Wasserstoff, die Phosphorbestimmung lieferte 3,72 pC. P. Diese Differenzen sind zu grofs, um von blofsen, aus der Methode der Analyse herstammenden Fehlerquellen herzurühren. Auch stimmte das Barytsalz nicht mit dem Bleisalz überein. Zu seiner Darstellung wurde das Bleisalz in Alkohol fein vertheilt und durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom abgeschiedenen Schwefelblei war hellgelb, sauer,

vollkommen klar. Zur Verjagung von SH wurde es auf dem Wasserbad mäfsig concentrirt und hierauf die Flüssigkeit in zwei Theile getheilt. Der eine wurde auf dem Wasserbad weiter eingedampft und stehen gelassen. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich eine festweiche, rothbraune, zähe, saure Masse abgeschieden, die sich aber in Alkohol nur theilweise wieder auflöste. Der andere Theil des Filtrats wurde mit Barytwasser versetzt. Dieses brachte einen gelben flockigen Niederschlag hervor, der nach dem Trocknen röthlichgelb und leicht zu pulvern war und auf dem Platinblech verbrannt eine Asche von kohlensaurem und phosphorsaurem Baryt hinterliefs. Diese Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Die Barytbestimmung ergab 32,84 pC. Ba. Leider reichte mein Material zu weiteren Trennungsversuchen nicht hin; die mitgetheilten Beobachtungen ergeben so viel, dafs dieser Körper jedenfalls kein glycerinphosphorsaures Blei war, denn dieses ist in Aether unlöslich; auch das Barytsalz war nicht an Glycerinphosphorsäure gebunden, denn der glycerinphosphorsaure Baryt löst sich leicht in Wasser. Ohnedies ist die Angabe Gobley's, dafs sich die Glycerinphosphorsäure im Gehirn „in einer *eigenthümlichen* Verbindung mit Margarinsäure und Oelsäure" finde, zu vag, als dafs ihr, um so mehr, da ihr alle analytischen Belege fehlen, ein besonderer Werth beigelegt werden könnte. Nicht viel besser verhält es sich mit der Oelphosphorsäure Fremy's. Die Löslichkeit unseres Körpers in Alkohol beweist, dafs er mit der blofs in Aether löslichen Oelphosphorsäure Fremy's nicht identisch ist; allein Fremy giebt von seiner Oelphosphorsäure selbst nur eine sehr ungenügende Characteristik, und nichts beweist, dafs dieselbe nicht ein Gemenge von Körpern darstellte. So lange nicht bessere Beweise beigebracht werden, als bisher, dürfte es jedenfalls am gerathensten sein, die Frage, in welcher Form der Phosphor in den Gehirnfetten auftritt, als eine unerledigte zu betrachten.

Der in Aether unlösliche Rückstand der fettsauren Bleisalze war ein schmutzig-gelbes lockeres Pulver, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Dasselbe wurde in Alkohol fein vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat auf dem Wasserbad mäfsig eingedampft und hierauf der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Im Verlauf einiger Tage hatte sich der Rückstand in eine gelbliche ölige Schichte von saurer Reaction und zahlreiche perlmutterglänzende weifse Schüppchen geschieden, welche auf einem Filter gesammelt wurden. Aus Alkohol umkrystallisirt wurden sie rein weifs, lösten sich leicht mit schwach saurer Reaction in Alkohol und Aether und verbrannten auf Platinblech ohne Rückstand. Leider war sowohl ihre Menge als die der öligen Schichte zu unbedeutend, als dafs an eine Trennung und Reindarstellung der einzelnen Bestandtheile mit irgend einer Aussicht auf Erfolg hätte gedacht werden können.

Ich kann daher als Schlufsfolgerungen dieser Arbeit lediglich folgende Sätze hinstellen:

1) Das Gehirn enthält sehr bedeutende Mengen von Cholesterin.

2) Aufserdem in beträchtlicher Menge einen neutralen stickstoffhaltigen Körper von der Formel $C_{84}H_{83}NO_6$.

3) Im Gehirn findet sich ein phosphorhaltiger Körper, der mit Blei eine in Aether lösliche Verbindung einzugehen scheint.

4) Endlich finden sich darin noch flüssige und feste Fettsäuren vor.

Eine genauere Bestimmung dieser letzteren, so wie eine genauere Kenntnifs von der Constitution und den Zersetzungsproducten des Cerebrins, mufs ich einer späteren Arbeit vorbehalten.

Erlangen, den 30. September 1857.

Ueber das Zerfallen chemischer Verbindungen in der Wärme;

von *H. Sainte-Claire Deville* *).

Wenn die Wärme auf irgend einen Körper einwirkt, so bringt sie zunächst eine Ausdehnung hervor, welche man als die Wirkung einer Repulsivkraft der Wärme betrachtet. Wird eine passend gewählte Verbindung hinlänglich stark erhitzt, so kann die Entfernung zwischen den Moleculen der Bestandtheile so grofs werden, dafs diese letzteren in den freien Zustand übergehen. Dann tritt freiwillige Zersetzung ein, in dem Sinne, dafs diese Zersetzung nicht unter Beihülfe einer chemischen Kraft (Verwandtschaft) bewirkt wird. Solche Erscheinungen möchte ich das Zerfallen von Verbindungen *(la dissociation des corps composés)* nennen. In einer ausführlicheren Abhandlung stelle ich eine grofse Zahl von Thatsachen zusammen, welche Fälle eines solchen Zerfallens abgeben; ich lehre neue kennen und versuche darzuthun, dafs diese Erscheinung, welche für hinlänglich hohe Temperaturen eine ganz allgemeine sein mufs, auch oft einer genaueren Messung fähig ist.

Ich will vor allem einige Beispiele anführen, wo das Zerfallen leicht eintritt. Die wasserfreie Salpetersäure zersetzt sich freiwillig bei gewöhnlicher Temperatur. Das wasserfreie kohlensaure Ammoniak zerfällt bei etwa 60°. Das Ammoniak zerfällt bei der Rothglühhitze in die es zusammensetzenden Elemente. Ich sehe hier von denjenigen Zersetzungen ganz ab, bei welchen noch etwas anderes als nur

*) Compt. rend. XLV, 857.

die Wärme einwirkt, oder wo die je nach den Temperaturen wechselnden Affinitätsgröfsen mit ins Spiel kommen.

Grove hat gezeigt, dafs das Platin bei seiner Schmelztemperatur das Wasser in seine Elemente zerlegt. Bei diesem Versuch — welchen ich in grofsem Mafsstab wiederholt habe, indem ich bedeutende Massen geschmolzenen Platins in Wasser gofs — wird indessen im Verhältnifs zu der dabei verbrauchten Wärme nur eine geringe Menge Knallgas erhalten. Die freiwerdenden Bestandtheile des Wassers treten zum gröfseren Theile bei dem Erkalten wieder zusammen, wie rasch dieses auch sein mag, und dieser Wiedervereinigung entgehen offenbar nur diejenigen Portionen des bei der erhöhten Temperatur gebildeten Knallgases, welche durch die unmittelbare Berührung mit dem umgebenden Wasser sofort bis zu gewöhnlicher Temperatur abgekühlt werden. Diefs geht aus einem Versuche hervor, welchen ich schon vor längerer Zeit angestellt habe, wo ich ganz reinen Wasserdampf durch ein Platinrohr streichen liefs, das bis ganz nahe zum Schmelzpunkt des Platins erhitzt und mit Kalkstücken angefüllt war. Der von einem kleinen Dampfkessel unter hohem Druck gelieferte Wasserdampf durchströmte das Rohr mit beträchtlicher Geschwindigkeit. Ungeachtet dieser günstigen Umstände habe ich doch nur geringe Mengen von Knallgas erhalten, und dieser Versuch hätte mir sogar noch Zweifel gelassen, wenn die von Grove entdeckte Thatsache mir nicht bekannt gewesen wäre.

Da ich auf diese Art die Menge des Wassers, welches in der Hitze zerfiel, nicht messen konnte, suchte ich die Temperatur, bei welcher dieses eintritt, zu ermitteln. Regnault hat das Wasser durch Silber, das bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt war, zersetzt; das Silber nimmt Sauerstoff auf und giebt denselben bei dem Erkalten unter Spratzen wieder ab. Ich habe diese wichtige Thatsache

schon früher*) in der Art zu erklären versucht, dafs ich annahm, das Wasser zerfalle bei dem Durchstreichen durch die bei dem Versuch angewendete erhitzte Porcellanröhre in seine Elemente, und hierauf beruhe die Absorption des frei gewordenen Sauerstoffs durch das Silber; nicht aber habe das Silber eine so grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff, dafs in Folge derselben das Wasser zerlegt werde. Ich wollte diese Erklärung bestätigen, indem ich an der Stelle des Silbers ein Metalloxyd anwendete, welches schon bei niedriger Temperatur durch Wasserstoff sehr leicht reducirbar und somit ganz unfähig ist, für sich eine Zerlegung des Wassers zu bewirken. Ich wählte zu dem Versuch Bleioxyd oder reine Bleiglätte. Diese wurde in einem Platintiegel geschmolzen und in ein breites und langes Platinschiffchen gegossen, welches sich gerade noch in ein 40^{mm} weites Porcellanrohr einschieben liefs und dieses zu zwei Dritttheilen ausfüllte. Das Porcellanrohr wurde zum lebhaften Rothglühen erhitzt und durch es ein rascher Strom von Wasserdampf geleitet, welcher aus einer kleinen Retorte entwickelt wurde, die destillirtes Wasser und etwas schwefelsaure Thonerde (wegen des Ammoniaks) enthielt. Eine grofse Menge Bleioxyd verflüchtigte sich, und nach beendigtem Versuche fanden sich Anzeigen, dafs die Bleiglätte in dem Platinschiffchen bei dem Erstarren Sauerstoff entwickelte (eine Erscheinung, die Leblanc so gut beschrieben hat). Als das Porcellanrohr seiner ganzen Länge nach untersucht wurde, zeigte es an den der stärksten Hitze ausgesetzt gewesenen Stellen Spuren von Verglasung durch den Bleiglättedampf, dann pulverförmiges Bleioxyd, und endlich einen bläulich-schwarzen Beschlag, der aus reducirtem Blei bestand (die Bleikügelchen waren unter der Loupe deutlich sichtbar und

*) Compt. rend. XLII, 894.

lösten sich in Salpetersäure unter Entwickelung salpetriger Dämpfe). Offenbar war das Wasser in dem Porcellanrohr in seine Bestandtheile zerfallen; der frei gewordene Sauerstoff wurde von der geschmolzenen Bleiglätte absorbirt. Der durch den Gasstrom oder den nicht zersetzten Wasserdampf fortgeführte Wasserstoff hatte auf das Bleioxyd eingewirkt, aber nur da, wo das vorher zerfallene Wasser sich wieder bilden konnte. Gerade an diesem Punkt mufste die Erscheinung vor sich gehen, und die ihr entsprechende Temperatur, die ich beobachtet habe, kommt meiner Schätzung nach der Schmelzhitze des Silbers sehr nahe.

Wasser als solches existirt also bei der Schmelzhitze des Silbers nicht mehr, und doch wird bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff so viel Wärme frei, dafs man in der Knallgasflamme Iridium schmelzen kann. Wie kommt es, dafs diese Flamme Platin schmilzt und dafs andererseits das geschmolzene Platin das Wasser zerlegt? Könnte man die Menge Platin, welche durch ein gegebenes Gewicht Knallgas geschmolzen wird, mit der Menge des Wassers vergleichen, das durch das so geschmolzene Platin in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird, so liefse sich bezüglich des Zustandes dieser Gase im Augenblicke derjenigen Wärmeentwickelung, wo sich Wasser nicht mehr bilden kann, ein Schlufs ziehen; aber die numerischen Data für eine solche Betrachtung fehlen gänzlich, und ich mufs mich darauf beschränken, die Beachtung der Physiker auf diese noch unerklärte Thatsache zu lenken.

Der Versuch, welchen ich jetzt beschreiben will, scheint mir zu beweisen, dafs das Natronhydrat und namentlich das Kalihydrat bei einer der Schmelzhitze des Gufseisens nahen Temperatur leicht zerfallen, so dafs das Kalium, der Wasserstoff und der Sauerstoff bei dieser Temperatur eigentlich nicht mehr mit einander verbunden sind. Ich nahm eine Quecksilberflasche, die an ihrem

oberen Ende, da wo sonst der Verschluſs eingeschraubt ist, mit einer eisernen Röhre versehen war, und mit einer zweiten Röhre, rechtwinkelig zu der Axe der Flasche, nahe an dem Boden der letzteren. Dieser Apparat wurde in den unteren und mittleren Theil eines Gebläseofens gesetzt, in welchem durch möglichst reducirend gehaltene Steinkohlenflamme Weiſsglühhitze hervorgebracht wird. Das Gewölbe des Ofens ist durchbrochen um die verticale Röhre hindurchgehen zu lassen; an dem unteren Theile des Ofens tritt die horizontale Röhre heraus. Die Flasche ist angefüllt entweder mit Eisendrehspähnen, die mittelst Wasserstoff vollständig von Oxyd befreit waren, oder mit reinem Eisenschwamm. Die Stellung der Quecksilberflasche in dem Ofen ist der Art, daſs der Boden der Flasche viel weniger stark erhitzt ist als der gewölbte Theil derselben. Wenn die Temperatur in dem Ofen auf Weiſsglühhitze gestiegen ist, so bringt man Kalihydrat KO, HO durch die obere Röhre in die Flasche und man versieht die untere (horizontale) Röhre mit einem Recipienten. Es wird also hier der Versuch von Gay-Lussac und Thénard im Groſsen wiederholt. Hat man in dieser Art Kalium*) erhalten, so unterbricht man rasch die Operation. Hierbei habe ich nun Folgendes beobachtet:

1) Sobald der Durchgang des Kali's in Dampfform aufhört, sehr rasch zu sein, kommt viel verflüchtigtes Kali in den Recipienten; Kalium erhält man nur, wenn man viel Kali durch die obere Röhre einführt.

2) Läſst man die Quecksilberflasche durchsägen, so findet man das in den heiſsesten Theilen des Apparats ent-

*) Meistens habe ich mit Natrium operirt, aber dann ist, wie schon Gay-Lussac und Thénard bemerkt haben, eine höhere Temperatur nöthig. Doch habe ich auf diese Art nahezu 300 Grm. sehr schönes Natrium erhalten.

haltene Eisen ganz unverändert, noch so glänzend wie vor Anstellung des Versuchs, und ohne eine Spur von geschmolzenem Oxyd an seiner Oberfläche. In dem unteren, weniger stark erhitzten Theile findet man ein oft mit Höhlungen versehenes Magma von Eisenoxyd und Kali, und die Kaliumbildung hört sofort auf, wenn dieses Magma bis zu der Höhe der stark erhitzten Theile des Apparats aufsteigt *).

3) Wenn man die ganze Quecksilberflasche auf die Temperatur erhitzt, wo sich das Magma in den vorhergehenden Versuchen findet, so erhält man keine Spur Kalium, sondern nur Wasserstoffgas und Kali.

Es läfst sich hieraus schliefsen, dafs das Kalihydrat bei dem Ueberstreichen über das weifsglühende Eisen in seine Elemente zerfällt, und dafs in den unteren Theil des Apparats Kalium, Wasserstoff und Sauerstoff als solche gelangen. Nur ein Theil des freien Sauerstoffs wird durch das Eisen absorbirt, und hierauf beruht, dafs man Kalium erhält, welches durch den Wasserstoffstrom *rasch* fortgeführt wird, während das in diesem Theile des Apparats regenerirte Kali das Eisenoxyd *mechanisch* verhindert, seinen Sauerstoff an das Kalium oder den im Ueberschufs vorhandenen Wasserstoff abzugeben. Diese letztere Zersetzung tritt aber sicher dann ein, wenn der Gasstrom genügend langsam ist, denn in diesem Falle erhält man nur Wasserstoff, der von der Zersetzung des Wassers herstammt, ohne eine Spur von Kalium. Man mufs defshalb das Kalihydrat sehr rasch hintereinander in den Apparat bringen, um Kalium zu gewinnen, dessen

*) Ich mufs bemerken, dafs die berühmten Verfasser der *Recherches physico-chimiques* an verschiedenen Stellen ihrer Abhandlung bereits Beobachtungen veröffentlichten, die mit den von mir gemachten übereinstimmen, namentlich was den Zustand des Eisens in ihrem Apparat für die Reduction des Kaliums betrifft.

Erhaltung so zu sagen eine zufällige ist. Gay-Lussac und Thénard hatten dieſs bereits anempfohlen.

Der deutlichste Beweis, welcher sich für das Zerfallen des Kalihydrats unter diesen Umständen geben läſst, und der klarste Fingerzeig, daſs das Eisen in den heiſsesten Theilen des Apparates nur zur Mittheilung der Wärme dient, liegt in der Thatsache, daſs, wenn die ganze Quecksilberflasche auf die etwas niedrigere Temperatur erhitzt wird, welche, wenn man Kalium erhält, der untere Theil der Flasche hat, jede Zersetzungserscheinung aufhört und man nur Wasserstoff und Kalidampf erhält.

Die Temperatur, bei welcher das Zerfallen eintritt, ist für das Natronhydrat eine höhere als für das Kalihydrat.

Ich will zum Schlusse noch hervorheben, welchen groſsen Einfluſs die Geschwindigkeit auf diejenigen chemischen Reactionen ausübt, die auf dem Zerfallen chemischer Verbindungen in ihre Bestandtheile beruhen, wenn es sich um das Hervorbringen veränderbarer Substanzen handelt. Ich habe früher schon gezeigt, daſs man Zinkoxyd ohne Veränderung in einem langsamen Strome von Wasserstoffgas verflüchtigen kann, und doch läſst sich das Zinkoxyd in einem raschen Strom von Wasserstoffgas zu metallischem Zink reduciren, ohne daſs man für die Erklärung dieser Thatsachen den von Berthollet hervorgehobenen Begriff des Einflusses der Massen in Anwendung bringen könnte. In gleicher Weise erkläre ich mir den Nutzen, welchen die Anwesenheit des kohlensauren Kalks in den Gemengen, die mir zur Darstellung des Natriums dienen, gewährt, in der Art nämlich, daſs der Effect auf der groſsen Menge des Kohlenoxydgases beruht, welches sich bei Einwirkung der Kohle auf den kohlensauren Kalk entwickelt. In dieser Richtung angestellte Versuche werden die Elemente eines Kapitels über chemische Dynamik abgeben, in welchem die Thatsachen zu

erklären sind, bei denen die Geschwindigkeit als das Resultat der chemischen Reactionen bedingend auftritt.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Debray verfolge ich die Untersuchung dieser Fragen und suche ich, bei welcher Temperatur die Kohlensäure und einige Chlorverbindungen zerfallen, unter Anwendung der bereits beschriebenen Verfahrungsweisen und, wo es nöthig ist, der hohen Temperaturen, die sich in einem aus Kalk verfertigten Ofen durch Leuchtgas und Sauerstoffgas hervorbringen lassen. Ich hoffe bald in in einer anderen Mittheilung weitere Elemente für die Lösung der Fragen geben zu können, die in diesem Aufsatze gestellt wurden.

Zur Erklärung ungewöhnlicher Condensationen von Dämpfen.

Durch Deville ist in dem vorhergehenden Aufsatze die Ansicht wieder angeregt und durch neue Gründe unterstützt worden, dafs eine Verbindung bei höherer Temperatur zerfallen und aus den Substanzen, in die sie hier zerfällt, sich bei niederer Temperatur wieder bilden kann, so dafs, wenn man nur den Ausgangspunkt und das Endresultat beachtet, bei dem Erhitzen keine Zersetzung vor sich gegangen zu sein scheint, während eine solche doch in der That vorübergehend (unter dem Einflusse der höheren Temperatur) statt hatte. Darin, dafs dieſs möglich ist und wohl häufiger vorkommt, als bisher angenommen wurde, liegt vielleicht eine Erklärung der ungewöhnlichen Condensationen, welche eine Anzahl von Verbindungen im Dampfzustand ergeben hat.

Setzt man den von O = 8 Gewichtstheilen Sauerstoffgas erfüllten Raum = 1 Vol., so erfüllen die durch die Zeichen oder Formeln anderer Substanzen ausgedrückten Mengen derselben im Gas- oder Dampfzustand in der Regel 1 oder 2 oder 4 Volume (Condensation auf 1 oder 2 oder 4 Volume), wenn man die bisher gebräuchlichsten Aequivalentgewichte und Formeln zu Grunde legt. Bezieht man die Elemente und die Verbindungen auf die Typen $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$, $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ oder Vielfache derselben, so entspricht den durch die Formeln ausgedrückten Mengen normal eine Condensation auf 4 Volume.

Es giebt Verbindungen, für welche nach der Bestimmung ihrer Dampfdichten andere, ganz ungewöhnliche Condensationen statt hätten. Wir betrachten hier einige, deren s. g. Dampfdichte durch die Uebereinstimmung der Resultate verschiedener Beobachter oder durch die Controle, welche die Analogie gewährt, als sicher ermittelt betrachtet werden kann. Es zeigt sich, dafs bei Verbindungen, welche ungewöhnliche Condensationen ergaben, diese gerade so sind, wie wenn die Verbindungen bei den Temperaturen, für welche ihre s. g. Dampfdichten ermittelt wurden, in Substanzen zerfallen gewesen wären, aus denen sie sich bei niedrigeren Temperaturen wieder bilden können.

Liefse sich für das Wasser ein Versuch zur Bestimmung der Dampfdichte bei einer der Schmelzhitze des Platins nahekommenden Temperatur ausführen, oder zerfiele das Wasser schon bei den Temperaturen, bei denen es sich verflüchtigt, zu Wasserstoff und Sauerstoff, so würde die Bestimmung der anscheinenden Dampfdichte nicht, für Wasser = HO, eine Condensation auf 2, sondern eine auf 3 Vol.

ergeben (2 Vol. für H und 1 Vol. für O); was man, wenn man das Zerfallen des Wassers nicht beachtete, als Dichtigkeit des Wasserdampfs zu bestimmen glaubte, wäre in der That nur die Dichtigkeit des Knallgases.

Ganz Entsprechendes zeigen nun die Verbindungen mit s. g. ungewöhnlicher Condensation im Dampfzustand. Diese läfst sich erklären, wenn man annimmt, die Verbindungen zerfallen bei der Temperatur, bei welcher ihre Dampfdichte bestimmt wurde, in Substanzen, welche bei niedrigerer Temperatur sich wieder zu der ursprünglichen Verbindung vereinigen.

Für die verschiedenen Haloïdsalze des Ammoniums, für NH_4Cl, NH_4Cy u. a., sollte man, nach der Analogie mit HCl, HCy u. a., eine Dampfdichte erwarten, welche einer Condensation auf 4 Vol. entspräche. Die Zahlen, welche Bineau für die Dampfdichten solcher Verbindungen fand, entsprechen aber einer Condensation auf 8 Volume, und gewöhnlich nimmt man an, diesen Ammoniumsalzen komme wirklich ausnahmsweise eine Condensation auf 8 Vol. zu. Richtiger ist vielleicht, dafs sie bei der Verflüchtigungstemperatur zu zwei Substanzen zerfallen, deren Raumerfüllung zusammen 8 Vol. beträgt, zu NH_3 (4 Vol.) und HCl, HCy o. a. (gleichfalls 4 Vol.).

Dasselbe dürfte auch für die Verbindungen PH_4Br, PH_4Cl u. a. stattfinden, welche nach Bineau's Versuchen gleichfalls eine Condensation auf 8 Vol. zeigen oder wohl richtiger ein Zerfallen zu PH_3 (4 Vol.) und HBr (4 Vol.) u. s. w.

Für Schwefelammonium NH_4S sollte man, für diese Formel, nach der Analogie mit HS eine Condensation auf 2 Vol. erwarten; nach Bineau fände eine solche auf 6 Vol. statt; gerade so, wie wenn die Verbindung sich zu NH_3 (4 Vol.) und HS (2 Vol.) zersetzte.

Der Formel NH_4S, HS für Schwefelammonium-Schwefelwasserstoff sollte eine Condensation auf 4 Vol. entsprechen. Nach Bineau ist der Dampf dieser Verbindung auf 8 Vol. condensirt; richtiger wohl: sie zerfällt zu NH_3 (4 Vol.) und 2 HS (4 Vol.).

Phosphorsuperchlorid PCl_5 zeigt bei Temperaturen, die so hoch über dem Siedepunkt dieses Körpers liegen, dafs die Dampfdichte constant ist, nach Cahours' Versuchen eine Dampfdichte, die einer Condensation auf 8 Vol. entspricht; es wäre ein Zerfallen zu PCl_3 (4 Vol.) und 2 Cl (4 Vol.) anzunehmen.

Dem carbaminsauren Ammoniumoxyd NH_4O, $NH_2C_2O_3$ (2 NH_3, 2 CO_2, s. g. wasserfreies kohlensaures Ammoniak) käme nach den übereinstimmenden Zahlen, welche H. Rose und Bineau für seine Dampfdichte fanden, eine Condensation auf 12 Vol. zu, d. h. eine solche, wie wenn es zu 2 NH_3 (8 Vol.) und 2 CO_2 (4 Vol.) zerfiele.

Dafs das, was als eine Dampfdichte bestimmt wird, nicht die Dichtigkeit des Dampfs des unzersetzten Körpers, sondern die eines Gemenges von Zersetzungsproducten sein kann, in welche der untersuchte Körper bei der Verflüchtigung zerfällt, war schon früher beachtet worden. Bineau*) hat es für das carbaminsaure Ammoniumoxyd ausgesprochen, für das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium und für das Cyanammonium als möglich betrachtet. Gerhardt**) erklärte die abnorme Condensation auf 8 Vol., welche das letzte aus dem Methyläther $C_4H_6O_2$ bei Einwirkung von Chlor sich bildende Substitutionsproduct $C_4Cl_6O_2$ nach Regnault's

*) Ann. chim. phys. [2] LXVIII, 434 ff.; LXX, 272.

**) Comptes rendus des travaux de chimie par Laurent et Gerhardt, 1851, 112.

Bestimmung der Dampfdichte zeigt, durch die Annahme, es sei nicht die Dichtigkeit des Dampfs von unverändertem $C_4Cl_6O_2$, sondern die eines Gemenges von Chlorkohlenoxyd $C_2Cl_2O_2$ (4 Vol.) und Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 (4 Vol.) bestimmt worden, die sich als Zersetzungsproducte bei dem Erhitzen des Körpers $C_4Cl_6O_2$ (in geschlossenem Raume, bei der Bestimmung der Dampfdichte nach Gay-Lussac's Verfahren) gebildet hätten.

In solchen Fällen, wo die Substanzen, in welche ein Körper bei höherer Temperatur zerfällt, bei niedrigerer Temperatur wieder unter Bildung desselben Körpers zusammentreten und das Zerfallen mithin nur ein vorübergehendes, in die heifseren Theile des Apparats localisirtes ist, wird sich immer ein directer Beweis, dafs hier wirklich ein Zerfallen stattfinde, nur äufserst schwierig führen lassen. Doch ist es mindestens sehr wahrscheinlich gemacht, dafs ein solches vorübergehendes Zerfallen statt haben kann, und es ist beachtenswerth, dafs durch die Annahme eines solchen Zerfallens sich die s. g. ausnahmsweisen Condensationen, die man jetzt noch für einige Verbindungen annimmt, sehr einfach erklären und beseitigen lassen; die Zahl, welche man für die Dampfdichte der unzersetzten Verbindung zu erhalten glaubte, drückt nach dieser Annahme nur die Dichtigkeit des Gemenges der dampf- oder gasförmigen Substanzen aus, in welche die dem Versuch unterworfene Verbindung bei der Versuchstemperatur zerfiel und aus welchen sie sich, wenn sie sich unzersetzt zu verflüchtigen *scheint*, wieder zusammensetzt.

Bei der Wichtigkeit, welche die Dampfdichte für die Feststellung der einer Verbindung beizulegenden Formel jetzt erlangt hat, ist es wohl nicht unnütz, darauf, wie sich die s. g. aufsergewöhnlichen Condensationen erklären lassen, hier hinzuweisen. *Kp.*

Ueber den Cyanuräther;

von *H. Limpricht.*

Vor 8 Jahren begann ich eine Untersuchung des von Wurtz entdeckten Cyanuräthers, die theils aus Mangel an Material, theils aus anderen Gründen nicht zu Ende geführt wurde. Ein Theil der von mir gewonnenen Resultate wurde im Bd. LXXIV, S. 208 dieser Annalen veröffentlicht, namentlich eines sehr schön krystallisirten Körpers $C_{14}H_{11}N_3O_6$ $\left(\text{Biäthylcyanursäure } \frac{C_6N_3}{(C_4H_5)_2H}\right\}O_6\right)$ Erwähnung gethan. — Ich habe die Untersuchung des Cyanuräthers von Herrn Habich wieder aufnehmen lassen und gebe hier eine vorläufige Notiz der schon festgestellten Thatsachen.

Der Cyanuräther, $C_{18}H_{15}N_3O_6$, wurde durch Destillation des cyanursauren Kali's mit ätherschwefelsaurem Kali dargestellt. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt er nicht sogleich in Kohlensäure und Aethylamin, sondern es treten noch Zwischenproducte auf. Wird mit Barytwasser gekocht, so scheidet sich kohlensaurer Baryt aus, ohne dafs Ammoniak oder Aethylamin durch den Geruch zu entdecken sind; nach halbstündigem Kochen wird der noch in Lösung befindliche Baryt mit Kohlensäure ausgefällt und die vom kohlensauren Baryt filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet. Es bleibt ein in Wasser schwer, in Weingeist leicht löslicher Syrup von der Zusammensetzung $C_{16}H_{17}N_3O_4$, der nach der folgenden Gleichung aus dem Cyanuräther entsteht:

$$\underset{\text{Cyanuräther.}}{C_{18}H_{15}N_3O_6} + 2\,HO = C_{16}H_{17}N_3O_4 + C_2O_4$$

Diese syrupartige Verbindung zerlegt sich bei der Destillation in einer kleinen Retorte in Diäthylharnstoff und Cyansäureäther:

$$C_{16}H_{17}N_3O_4 = \underset{\text{Cyansäureäther}}{C_6H_5NO_2} + \underset{\text{Diäthylharnstoff.}}{C_{10}H_{12}N_2O_2}$$

Der Diäthylharnstoff endlich zerfällt beim Behandeln mit trockenem Salzsäuregas und darauf folgender Destillation in salzsaures Aethylamin und salzsauren Cyansäureäther :

$$\underset{\text{Diäthylharnstoff}}{C_{10}H_{12}N_2O_2} + 2\,HCl = \underset{\text{Salzsaurer Cyansäure-äther}}{C_6H_5NO_2, HCl} + \underset{\text{Salzsaures Aethylamin.}}{C_4H_7N, HCl}$$

Der salzsaure Cyansäureäther bildet sich auch aus trockenem Salzsäuregas und Cyansäureäther. Er ist eine unzersetzt bei 95° siedende Flüssigkeit, riecht penetrant und sein Dampf greift die Augen stark an; mit Wasser zersetzt er sich augenblicklich mit gröfster Heftigkeit in Kohlensäure und salzsaures Aethylamin :

$$C_6H_5NO_2, HCl + 2\,HO = C_2O_4 + C_4H_7N, HCl.$$

Ausgegeben den 27. März 1858.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CVI.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1858.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXX.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1856.

Inhaltsanzeige des CVI. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Unterscheidung und Trennung des Arseniks vom Antimon und Zinn; von R. Bunsen 1

Ueber die Mycose, den Zucker des Mutterkorns; nach E. Mitscherlich 15

Ueber die Säuren des diabetischen Harns; von Aug. Klinger . . 18

Ueber das Amylglycol; von A. Wurtz 24

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen; Abtheilung des Prof. H. Limpricht:

11) Ueber die Sulfobenzoësäure; von H. Limpricht und L. v. Uslar 27

Ueber das Silicium-Mangan; von F. Wöhler 54

Ueber die Oxydation des Leucins und einiger Glieder der Säurereihe $C_nH_nO_4$ durch übermangansaures Kali; von Dr. C. Neubauer 59

Die quantitative Bestimmung von Zucker; von H. Fehling . . . 75

Ueber einige Oxydationsproducte des Glycerins; von Heinrich Debus 79

Ueber die Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure; von Nicolaus Socoloff 95

Kleinere Mittheilungen; von Dr. Hugo Schiff:

1) Bildung von Vivianit im lebenden Thierkörper . . . 108

2) Bestandtheile zweier Termitennester 109

3) Krystallisation übersättigter Lösungen 111

4) Darstellung krystallinischen Chromoxyds 114

5) Ein saures Magnesiumsulfat 115

6) Einige Reactionen des Phosphorsuperchlorids 116

Seite

Ueber eine krystallisirte Verbindung von Chrom und Aluminium; von F. Wöhler 118

Vorläufige Notiz über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidinitro- und Aminitrophenylsäure; von Peter Griefs . . 123

Ueber ein einfaches Verfahren, unreines Wasserstoffgas und kohlensaures Gas geruchlos zu machen; von J. Stenhouse . . . 125

Ueber die Darstellung des chromsauren Bleioxyds zur Benutzung bei Elementaranalysen; von Dr. H. Vohl 127

Zweites Heft.

Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs; von August Kekulé 129

Ueber den Uebergang der Bernsteinsäure in den Harn; von Dr. Wilhelm Hallwachs 160

Ueber die Aequivalentgewichte des Baryums, des Strontiums und des Blei's; nach C. Marignac 165

Ueber die Entstehung von Alkoholen, Säuren und Glyceriden aus Zucker; von C. Boedeker 172

Ueber das Verhalten des Chilisalpeters, Kochsalzes und des schwefelsauren Ammoniaks zur Ackerkrume; von Justus v. Liebig 185

Ueber die Bewegung der Electricität durch die Masse eines Electrolyten; von H. Buff 203

Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Niederschlages, welchen Cyankalium in Eisenoxydulsalzlösungen hervorbringt; von R. Fresenius 210

Bestimmung der Salpetersäure; von Demselben 217

Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure; von Demselben 220

Mittheilungen aus dem pharmaceutisch-technischen Laboratorium des Polytechnicums in Zürich; von Dr. Bolley:

I. Salmiak in Binnensteinen 221

II. Ueber ein Verhältnifs, unter welchem die Silicate der alkalischen Erden ziemlich leichtlöslich sind . . . 223

Seite

III. Ein neues Kaliumeisen-Kupfercyanür 228

IV. Ueber die Darstellung von *Laurostearin* und *Laurinsäure* aus dem Oleum lauri unguinosum der Officinen 229

V. Ueber die Producte der Einwirkung von Chlor auf Paraffin 230

VI. Ueber das Färben der amorphen Baumwolle . . . 235

VII. Analyse des Schinznacher Schwefelwassers; von P. Bolley und Fr. Schweizer 237

Vermischte Beobachtungen; von Dr. Anton Geuther:

1) Ueber eine neue Bildungsweise der Acichloride von Chlor, Wolfram und Molybdän und über das sogenannte chromsaure Chlorkalium 239

2) Ueber einige Cyanquecksilber-Doppelverbindungen . 241

3) Ueber einige Verbindungen der Chromsäure mit Quecksilberoxyd 244

4) Ueber die Verbindung des Aldehyds mit wasserfreier Essigsäure 249

Vorläufige Mittheilung über einige Verbindungen des Chlorals und die Bildung des Chloralids; von G. Staedeler 253

Ueber die Einwirkung des Cyanammoniums auf Alloxan; nach A. Rosing und L. Schischkoff 255

Drittes Heft.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen; Abtheilung des Prof. H. Limpricht:

12) Notizen über Cuminol und Cymen; von P. Sieveking 257

13) Notizen über Valeraldehyd, Valeral und Valeron; von C. Ebersbach 262

14) Notizen über den Caprylalkohol und den sogenannten Caprylaldehyd; von G. Dachauer 269

15) Einwirkung des Phosphorchlorids auf einige Amide; von W. Henke 272

16) Ueber Sulfobenzolamid und Sulfotoluolamid; von R. Fittig 277

17) Verbindungen der Nitrile mit Chlorüren; von W. Henke 280

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Zinkmethyl; nach J. T. Hobson 287
Ueber die Chloride des Schwefels; von L. Carius 291
Ueber die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Aldehyd; von A. Lieben 336
Glycerin unter den Producten der Alkoholgährung des Zuckers; nach Pasteur 338
Ueber Buchentheer-Kreosot, und die Destillationsproducte des Guajakharzes; von H. Hlasiwetz 339
Nachtrag zu den Abhandlungen über Sulfobenzoësäure; von Dr. Keferstein 385
Vorläufige Notiz über einen eigenthümlichen Kohlenwasserstoff aus Holztheer; von H. Fehling 387
Zur Geschichte der Glycerinsäure 392

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CVI. Bandes erstes Heft.

Unterscheidung und Trennung des Arseniks vom Antimon und Zinn;

von *R. Bunsen.*

1. *Qualitative Bestimmungen.*

Die drei Oxydationsstufen des Antimons können am leichtesten und sichersten durch ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure und salpetersaures Silberoxydammoniak unterschieden werden. Antimonsäure und antimonsaures Antimonoxyd lösen sich, selbst wenn sie vorher stark erhitzt waren, nach Zusatz von etwas Jodkalium bei gelindem Erwärmen in Salzsäure mit dunkelbrauner Farbe unter Ausscheidung von Jod, das im überschüssigen Jodkalium gelöst bleibt; Antimonoxyd dagegen wird von der Säure ohne Ausscheidung von Jod zu einer hellgelben Flüssigkeit aufgenommen. Da nur das dem Antimonoxyd (SbO_3), nicht aber das der Antimonsäure (SbO_5) entsprechende Superjodid existirt, so entsteht im ersteren Falle SbJ_3 und J_2, im letzteren nur SbJ_3. Ist die Menge der gelösten Antimonsäure nicht zu gering, so zeigen sich bei dem Kochen der Flüssigkeit violette Dämpfe. Aber selbst wenn die nachzuweisende Menge derselben nicht mehr als einige Hundertel eines Millegramms beträgt, so

reicht es hin, die etwas verdünnte Lösung mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff zu schütteln, um in diesem die veilchenblaue oder amethystrothe Jodfärbung hervorzubringen. Es versteht sich von selbst, dafs bei diesen Versuchen nur chlorfreie Salzsäure und kein Jodkalium benutzt werden darf, welches Spuren von jodsaurem Kali enthält.

Antimonsäure (SbO_5) und antimonsaures Antimonoxyd (Sb_2O_8) lassen sich daher leicht durch diese Reaction von Antimonoxyd (SbO_3) unterscheiden. Zur Unterscheidung der beiden ersteren unter sich kann das salpetersaure Silberoxydammoniak benutzt werden. Das Silberoxyd wird in diesem Salze durch freies oder mit Antimonsäure verbundenes Antimonoxyd zu schwarzem Silberoxydul reducirt. Reibt man daher die zu prüfende Oxydationsstufe mit Wasser zu einem milchigen Tropfen an, den man auf einer Porcellantasse eintrocknet, so erhält man einen dunkelschwarzen Fleck, sobald man die von dem matten Anfluge des Antimonoxyds bedeckte Stelle mit dem erwähnten Silbersalze übergiefst und gelinde erwärmt. Durch dieselbe Reaction lassen sich auch die nach der Marsh'schen Methode erhaltenen Arsenik- und Antimonflecke mit grofser Sicherheit unterscheiden. Betropft man einen solchen in einer porcellanenen Untertasse erzeugten Antimonfleck mit so viel Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewichte, dafs er eben von der Säure völlig benetzt ist, so verschwindet derselbe bei gelinder Erwärmung nach kurzer Zeit. Bläst man, während die Tasse von unten über einer Lampe erhitzt wird, so stark auf die den Fleck befeuchtende Säure, dafs dieselbe ohne zu kochen verdampft, so besteht der an der Stelle der abgedunsteten Flüssigkeit zurückbleibende weifse Anflug zum gröfsten Theile aus Antimonoxyd, das bei dem Betropfen mit salpetersaurem Silberoxydammoniak einen dunkelschwarzen Fleck von Silberoxydul erzeugt. Bestand der Fleck dagegen aus Arsenik, so erhält man durch

dieselbe Behandlung den bekannten gelben Niederschlag der arsenigen Säure oder den braunrothen der Arsensäure, je nachdem man zuvor die Säure kürzere oder längere Zeit auf den Fleck einwirken liefs. Hat man Arsenik oder Antimon oder beide neben Zinn nachzuweisen, so trennt man dieselben nach der weiter unten beschriebenen Methode und prüft sie vermittelst der angegebenen Reaction mit salpetersaurem Silberoxydammoniak.

2. *Quantitative Scheidungen.*

Was zunächst die Bestimmung des Antimons anbelangt, so wägt man dasselbe am zweckmäfsigsten als antimonsaures Antimonoxyd, Sb_2O_5, indem diese Oxydationsstufe bei dem Glühen an der Luft weder flüchtig noch zersetzbar ist. Da das Antimon bei Analysen fast immer als Schwefelmetall abgeschieden wird, so handelt es sich ganz insbesondere um eine einfache und sichere Methode zur Umwandlung dieser Schwefelverbindung in antimonsaures Antimonoxyd. Versucht man, dazu Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht anzuwenden, so erhält man sehr fehlerhafte Resultate. Es gelingt nämlich mit Hülfe dieser Säure kaum jemals, das gebildete Antimonoxyd vollständig zu Antimonsäure zu oxydiren, so dafs bei dem Glühen ein bedeutender Verlust durch Verflüchtigung von schwefelsaurem Antimonoxyd zu befürchten ist. Aufserdem bewirkt der fast 10° über dem Schmelzpunkt des Schwefels liegende Kochpunkt der Säure, dafs der bei der Oxydation ausgeschiedene Schwefel zu Tropfen zusammenschmilzt, die der Oxydation mit der gröfsten Hartnäckigkeit widerstehen und bei dem Glühen der oxydirten Masse auf das bereits gebildete Oxyd zersetzend zurückwirken. Alle diese Uebelstände lassen sich indessen leicht vermeiden, wenn man rauchende Säure anwendet, deren Kochpunkt bekanntlich bei 86°, also unter dem Schmelzpunkt

des Schwefels liegt. Wird Schwefelantimon mit der acht- bis zehnfachen Menge einer solchen Säure in einem gewogenen, mit concavem Deckel versehenen Porcellantiegel übergossen, so scheidet sich der Schwefel als ein feinzertheiltes Pulver aus, das sich leicht und vollständig oxydirt, wenn man die Säure allmälig im Wasserbade verdunsten läfst. Die im Tiegel zurückbleibende weifse Masse, welche aus Antimonsäure und Schwefelsäure besteht, läfst sich ohne Verlust durch Glühen in reines antimonsaures Antimonoxyd verwandeln. Ist dem zu oxydirenden Niederschlage ein grofser Ueberschufs von freiem Schwefel beigemengt, so entfernt man denselben zuvor durch Auswaschen des getrockneten Filters mit Schwefelkohlenstoff nach dem weiter unten ausführlicher angegebenen Verfahren. Da sich Niederschläge von Schwefelantimon mit oder ohne freien Schwefel leicht bei dem Betropfen mit rauchender Salpetersäure entzünden, so ist es rathsam, die Masse vor dem Zusatz der rauchenden Säure mit nur 4 bis 5 Tropfen Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht zu benetzen. Fast bequemer noch als nach dieser Methode gelingt die Oxydation des Schwefelantimons durch einfaches Glühen desselben mit Quecksilberoxyd. Erhitzt man fein pulverisirtes Schwefelantimon mit der zu seiner Oxydation gerade hinreichenden Menge Quecksilberoxyd, so tritt zwar eine lebhafte Verpuffung ein, bei der die Masse umhergeschleudert wird. Wendet man aber im Verhältnifs zum Schwefelmetall die dreifsig- bis fünfzigfache Menge von dem Oxydationsmittel an, so erfolgt die Verbrennung ruhig und ohne Verlust. Man erhitzt das Gemenge zu diesem Zweck allmälig in einem offenen Porcellantiegel und mäfsigt die Temperatur, sobald die Oxydation beginnt, was man an einer plötzlich eintretenden Entwickelung grauer Quecksilber-Dampfwolken erkennt. Sobald diese nachlassen, kann man die Temperatur beliebig steigern und den Tiegel ohne Aufsicht

sich selbst überlassen, vorausgesetzt, dafs die Lampe zuvor so eingestellt ist, dafs keine reducirenden Flammengase in denselben gelangen können. Um die letzten Spuren Quecksilberoxyd zu entfernen, welche mit der Antimonsäure verbunden sind, und daher hartnäckiger zurückgehalten werden, erhitzt man den Tiegel noch eine Zeit lang über der Glasbläserlampe, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt. Das antimonsaure Antimonoxyd bleibt dann als ein zartes, weifses, nicht im mindesten an den Tiegelwänden haftendes Pulver zurück. Uebrigens hinterläfst selbst mit der gröfsten Sorgfalt dargestelltes Quecksilberoxyd*) stets bei der Verflüchtigung einen kleinen Rückstand, den man ein- für allemal bestimmen und von dem gefundenen antimonsauren Antimonoxyd in Abrechnung bringen mufs. Da dieser Rückstand selten mehr als einige Tausendel beträgt, so braucht das zur Oxydation verwandte Quecksilberoxyd nur annähernd genau gewogen zu werden. In einem Porcellantiegel erfolgt die Verflüchtigung des Quecksilberoxyds so langsam, dafs es weit zweckmäfsiger ist, sich eines Platintiegels zu bedienen, den man, um ihn vor der Einwirkung des Schwefelantimons zu schützen, mit Quecksilberoxyd ausfüttert. Eine solche Ausfütterung, die es möglich macht, selbst metallisches Antimon in einem Platingefäfse zu glühen, wird auf folgende Weise bewerkstelligt: man erweicht das verschlossene Ende eines gewöhnlichen Probirrohrs vor der Glasbläserlampe, bringt dasselbe noch weich in den Mittelpunkt des zu den Oxydationen bestimmten Platintiegels und bläst es zu einem kleinen Kolben aus, der unter diesen Umständen genau die Form der innern Höhlung des Tiegels annimmt. Indem man den Boden dieses Kölbchens absprengt und den dabei entstehen-

*) Man bereitet dasselbe am leichtesten durch Fällen einer erhitzten Sublimatlösung mit einem *Ueberschufs* von caustischem Kali. Das so erhaltene gelbe Oxyd läfst sich mit kochendem Wasser leicht durch Decantation auswaschen.

den scharfen Rand vorsichtig glatt schmilzt, erhält man eine hohle, oben und unten offene Patrize, für welche der Hohlraum des Tiegels eine genau passende Matrize bildet. Um mit Hülfe dieses kleinen Instruments die Ausfütterung herzustellen, bohrt man dasselbe in den zuvor bis an den Rand mit trockenem Quecksilberoxyd locker angefülltem Tiegel ein, indem man das in den Hohlraum der Patrize eindringende Quecksilberoxyd von Zeit zu Zeit ausschüttet. Die innere Wand des Tiegels wird dadurch mit einer ½ bis 1 Linie dicken Schicht Quecksilberoxyd ausgekleidet, die nach Entfernung der Patrize hinlänglich fest bleibt, um selbst beim Glühen sich längere Zeit zu erhalten. Bringt man die zu oxydirende, innig mit Quecksilberoxyd gemengte Masse in den auf diese Art vorgerichteten Tiegel, so läfst sich die Oxydation in einer drei- bis viermal kürzeren Zeit, als in einem Porcellantiegel, ausführen, ohne dafs das Platin erheblich angegriffen wird.

Enthält das Schwefelantimon freien Schwefel beigemengt, so mufs dieser vor der Oxydation durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden, weil durch denselben selbst in einem grofsen Ueberschufs von Quecksilberoxyd eine schwache Verpuffung bewirkt wird, die einen Verlust verursachen würde. Dieses Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff geschieht am einfachsten auf folgende Weise: Man stellt den Trichter, der das Filter mit dem scharf getrockneten schwefelhaltigen Schwefelantimon enthält, auf ein gewöhnliches Probirglas und übergiefst den Niederschlag vom Rande des Filters aus mit 10 bis 12 Grm. Schwefelkohlenstoff. Die Flüssigkeit, welche in ein Paar Secunden durchgelaufen ist, wird 8 bis 10 mal auf das Filter zurückgegossen, indem man den Trichter abwechselnd von einem auf ein anderes Probirglas setzt. Um denselben schwefelhaltigen Schwefelkohlenstoff zur 4- bis 5maligen Wiederholung derselben Operation benutzen zu

können, destillirt man ihn durch ein auf das Probirglas gesteckes Entwickelungsrohr in ein anderes, mit kaltem Wasser umgebenes Probirglas über, indem man das den Schwefelkohlenstoff enthaltende Röhrchen in ein mit heifsem Wasser gefülltes Becherglas taucht. Es bleibt nach beendigter Destillation ein kleiner schwefelkohlenstoffhaltiger Schwefeltropfen zurück, der bei dem Ausgiefsen erstarrt. Beträgt der aus diesem Tropfen erstarrende Schwefel nur noch wenig, so ist es unnöthig, das Extrahiren noch weiter fortzusetzen. Mit 10 bis 15 Grm. Schwefelkohlenstoff läfst sich der Niederschlag auf diese Weise in wenigen Minuten hinlänglich von Schwefel befreien, um mit Quecksilberoxyd geglüht werden zu können.

Bei den nachstehenden, zur Prüfung der Methode ausgeführten Versuchen wurde metallisches Antimon, welches aus antimonsaurem Natron reducirt und mit reinem Antimonoxyd umgeschmolzen war, verwendet.

Versuch 1 ist von mir, Versuch 2 von Herrn Clessin und Versuch 3 von Herrn Jäger ausgeführt.

Versuch	1)	43,59	Centigr.	Sb	gaben	54,87	Centigr.	Sb_2O_5.
„	2)	50,28	„	„	„	63,76	„	„
„	3)	30,72	„	„	„	38,88	„	„

Legt man der Berechnung das durch Dr. Dexter's treffliche Untersuchung festgestellte Aequivalent des Antimons (1529,2) zu Grunde, so erhält man

nach Vers.	1)	für	43,59	Centigr.	angewandtes	Sb	43,49 Sb.
„ „	2)	„	50,28	„	„	„	50,54 „
„ „	3)	„	30,72	„	„	„	30,82 „

Nach einem von mir (1) und einem andern (2) von Herrn Heydenreich ausgeführten Versuche, bei welchen ein nur Schwefel und Antimon enthaltendes natürlich vorkommendes Schwefelantimon benutzt wurde, gaben

1)	0,2354 Grm. *)	SbS_3	0,2132 Grm.	Sb_2O_5
2) a)	0,3670 „ **)	„	0,3313 „	„
b)	0,1993 „	„	0,4143	$\dot{B}a\bar{S}$.

Berechnet man in Versuch 1) den Schwefel aus dem Verlust, so geben diese Versuche

	Berechnet	Gefunden	
		Vers. 1.	Vers. 2.
Antimon	71,82	71,79	71,56
Schwefel	28,18	28,21	28,52
	100,00	100,00	100,08.

Zur Trennung des Arseniks vom Antimon kann man ein eigenthümliches Verhalten benutzen, welches die Schwefelverbindungen dieser Metalle gegen saures schwefligsaures Kali zeigen. Digerirt man nämlich frisch gefälltes Schwefelarsenik mit schwefliger Säure und diesem Salz, so wird der Niederschlag gelöst. Steigert man die Erhitzung bis zum Kochen, so trübt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel, der bei längerem Kochen zum gröfseren Theil wieder verschwindet. Die Flüssigkeit enthält nach Verjagung der schwefligen Säure arsenigsaures und dithionigsaures Kali. Diese Zersetzung geht, abgesehen von den secundären, gleichzeitig auftretenden Reactionen, nach folgendem Schema vor sich:

$$2\ AsS_3 + 8\ \dot{K}\bar{S}_2 = 2\ \dot{K}\bar{A}s + 6\ \dot{K}\bar{S} + S_3 + 7\ \bar{S}.$$

Schwefelantimon und Schwefelzinn zeigen diese Reaction nicht. Beide können daher auf die einfachste Weise dadurch vom Schwefelarsenik getrennt werden, dafs man ihre Lösung in Schwefelkalium mit einem grofsen Ueberschufs einer Lösung von schwefliger Säure in Wasser fällt, die Flüssigkeit einige Zeit im Wasserbade mit dem Niederschlage digerirt und dann

*) Mit Quecksilberoxyd oxydirt.
**) Mit Salpetersäure oxydirt.

so lange kocht, bis ungefähr zwei Drittel des Wassers und alle schweflige Säure verjagt ist. Das zurückbleibende Schwefelantimon ist arsenikfrei, während die abfiltrirte Flüssigkeit alles Arsenik als arsenige Säure enthält und unmittelbar durch Schwefelwasserstoff gefällt werden kann. Einige Beispiele werden die auf dieses Verhalten gegründete Scheidungsmethode am besten erläutern. Ich wähle dazu zunächst eine von Herrn Heydenreich ausgeführte Analyse eines im Handel vorkommenden unreinen Antimons.

1) 0,2315 Grm. des möglichst fein pulverisirten Metalls wurden in einem nur etwa 20 Grm. Wasser fassenden Platintiegel abgewogen, mit einer concentrirten Lösung von Einfach-Schwefelkalium übergossen und im Wasserbade unter Zusatz von etwas Schwefel so lange digerirt, bis alles Antimon gelöst war. Die ausgeschiedenen basischen Schwefelmetalle (A) wurden auf einem nur 1,5 Centimeter hohen Filterchen gesammelt, nachdem zuvor die Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt war. Die in einem Kolben von 1 Liter Inhalt filtrirte Flüssigkeit gab mit einer Lösung von schwefliger Säure gefällt, digerirt und auf $^1/_8$ ihres ursprünglichen Volumens bis zur völligen Verjagung der schwefligen Säure eingedampft, einen Niederschlag von Schwefelantimon, der nach 24 Stunden auf einem gewogenen Filter gesammelt wurde und der nach dem Auswaschen, Trocknen und Behandeln mit Schwefelkohlenstoff 0,3502 Grm. wog. 0,1659 Grm. desselben mit 15,27 Grm. Quecksilberoxyd geglüht gaben 0,1440 Sb_2O_5. Da 1 Grm. dieses Quecksilberoxyds bei der Verflüchtigung 0,00045 Grm. Rückstand hinterliefs, so entsprechen jene 0,1440 Grm. nach Abzug dieses Rückstandes 0,1372 Grm. reinem antimonsaurem Antimonoxyd.

2) Aus der vom Antimon befreiten Flüssigkeit wurde schon durch einmaliges Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff alles Arsenik als Schwefelarsenik gefällt. Der abfiltrirte

Niederschlag gab oxydirt und mit ammoniakhaltiger Chlormagnesium-Salmiaklösung behandelt 0,0055 Grm. $\left.\begin{matrix}\dot{M}g_2\\ \dot{N}H_4\end{matrix}\right\}\overline{A}s + \dot{H}$. Wenn es sich wie im vorliegenden Falle darum handelt, geringe Mengen von Schwefelarsenik, die mit viel Schwefel gemengt sind, zu bestimmen, so ist es ganz unzulässig, chlorsaures Kali und Salzsäure oder Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewichte zur Oxydation des Schwefelarseniks anzuwenden. Im ersteren Falle ist ein Verlust an Chlorarsenik unvermeidlich, im letzteren steigt die Temperatur der oxydirenden Flüssigkeit über 112° C. und bewirkt eine Schmelzung des Schwefels zu Tropfen, welche leicht Spuren von Schwefelarsenik umhüllen und vor dem Angriff der Säure schützen können. Man wendet daher auch zur Oxydation des Schwefelarseniks viel zweckmäfsiger rauchende Salpetersäure an, da deren Kochpunkt unter dem Schmelzpunkt des Schwefels liegt. Um die Bildung einer wasserhaltigen Säure von höherem Kochpunkt zu vermeiden, oxydirt man am besten den Arsenikniederschlag und dessen Filter, beide im scharf getrockneten Zustande für sich, indem man einen ziemlich grofsen Ueberschufs von rauchender Säure auf die in einem bedeckten Porcellanschälchen befindlichen Substanzen tropfenweise einwirken läfst, und die Flüssigkeit, nachdem die heftigste Reaction nachgelassen hat, im Wasserbade so lange erhitzt, bis aller Schwefel verschwunden und die Salpetersäure zu einem kleinen Volumen verdampft ist. Diefs Verfahren, durch welches sich der Schwefel in der kürzesten Zeit oxydiren läfst, gewährt zugleich den Vortheil, dafs, wenn bei der Filtration des Schwefelantimons *kleine* Mengen des Niederschlags durch das Filter gegangen sind, diese bei der Oxydation des Schwefelarseniks als Antimonsäure zurückbleiben und noch nachträglich bestimmt werden können. Hat man die etwa noch vorhandenen Spuren von Antimon-

säure abfiltrirt, so versetzt man die salpetersaure Lösung unter *gelinder* Erwärmung mit etwas chlorsaurem Kali, um die aus dem Papier des Filters gebildeten Substanzen, die sonst leicht durch Ammoniak gefällt werden können, noch vollständiger zu oxydiren.

3) Aus dem verbrannten, die basischen Schwefelmetalle (A) enthaltenden Filter wurden noch nach bekannten Methoden erhalten :

Kupferoxyd	0,0011 Grm.
Eisenoxyd	0,0009 „
Schwefelsaures Bleioxyd	0,0005 „

Das untersuchte unreine Antimon enthält daher :

Antimon	99,172
Arsenik	0,938
Kupfer	0,004
Eisen	0,003
Blei	0,002
	100,119.

Bei einer auf dieselbe Weise von Herrn Kienscherf mit einem anderen käuflichen Antimon angestellten Analyse wurden folgende Resultate erhalten :

0,7640 Grm. des Metalls lieferten 0,004 bei 100° C. getrocknete arseniksaure Ammoniakmagnesia und 1,1216 Grm. mit Schwefelkohlenstoff behandeltes Schwefelantimon, von welchem 0,2225 Grm. bei dem Glühen mit Quecksilberoxyd 0,1884 Grm. Sb_2O_5 gaben. Aus den basischen Schwefelmetallen, welche bei dem Auflösen des Antimons im Schwefelkalium zurückblieben, wurden ferner erhalten 0,0081 schwefelsaures Bleioxyd und 0,0023 Kupferoxyd. Diese Versuche führen auf folgende Zusammensetzung :

Antimon	98,53
Arsenik	0,21
Kupfer	0,24
Blei	0,72
	99,70.

Bei einer anderen, von Herrn Diffené ausgeführten Analyse eines Gemenges von 0,4322 Grm. arseniger Säure mit 0,3150 Grm. des zu den oben mitgetheilten Analysen benutzten, natürlichen, chemisch reinen Schwefelantimons wurden erhalten 0,4196 Grm. Schwefelantimon, wovon 0,2062 Grm. 0,1392 Grm. Sb_2O_3 gaben; ferner 1,2650 Grm. schwefelhaltiges Schwefelarsenik, welche 0,881 Grm. $\left.\begin{matrix}\dot{M}g_2\\ \dot{N}H_4\end{matrix}\right\}\bar{A}s + \dot{H}$ lieferten. Daraus folgt:

	Angewandt	Gefunden
Schwefelantimon	42,16	41,84
Arsenige Säure	57,84	57,74
	100,00	99,58.

Ich theile noch eine von Herrn Fr. Goppelsröder ausgeführte Analyse mit, bei welcher ein antimonfreier Kobaltglanz, dem eine gewogene Menge des erwähnten reinen, natürlichen Schwefelantimons beigemischt war, benutzt wurde. Dieses Gemenge bestand aus 0,254 Grm. Schwefelantimon und 0,5476 Grm. krystallisirtem Kobaltglanz. Dasselbe wurde in einem kleinen Platintiegel bei 100° so lange mit Schwefelkaliumlösung digerirt, bis der gröfste Theil des Schwefelarseniks und Schwefelantimons extrahirt war. Die zurückbleibenden basischen Schwefelmetalle wurden, um die letzten Spuren der darin zurückgehaltenen sauren Schwefelverbindungen zu trennen, auf einem kleinen, nur 2 bis 3 Cent. tiefen Filterchen gesammelt, ausgewaschen, durch Salpetersäure oxydirt, die gebildeten Oxyde noch einmal mit etwas Schwefel und Schwefelkaliumlösung in der Platinschale behandelt und diese zweite Schwefelkaliumlösung der ersten hinzugefügt. Die wie oben ausgeführte Analyse gab: 0,2800 Grm. Schwefelantimon, wovon 0,234 Grm. bei dem Glühen mit Quecksilberoxyd 0,1921 Grm. Sb_2O_3 lieferten, 0,6080 Grm. bei 100° C. getrocknete arseniksaure Ammoniak-

magnesia, 0,1902 Grm. Kobaltoxyduloxyd, 0,0623 Grm. Eisenoxyd, 0,0324 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Zur Schwefelbestimmung wurden 0,8885 Grm. des zu dem Gemenge verwandten Kobaltglanzes mit rauchender Salpetersäure bis zur völligen Auflösung des Schwefels oxydirt. Die Lösung gab 1,1653 Grm. schwefelsauren Baryt. Aus diesen Versuchen ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	Angewandt	Gefunden		Gefunden	Nach der Formel ($Co\,As\,Co\,S_2$) berechnet
			As	29,99	29,80
Schwefelantimon	31,69	31,88	S	12,29	12,72
Kobaltglanz	68,31	67,91	Co	17,43	17,06
	100,00	99,73	Fe	5,44	5,32
			Pb	2,76	2,70.

Da auch das Zweifach-Schwefelzinn durch längeres Kochen mit schwefliger Säure und saurem schwefligsaurem Kali nicht aufgelöst wird, so kann es auf dieselbe Art wie Antimon vom Arsenik getrennt werden. Man verfährt dabei ganz auf dieselbe Weise, wie bei der Trennung jenes Metalls angegeben ist. Nur müssen bei dem Auswaschen des Schwefelzinns besondere Vorsichtsmafsregeln beobachtet werden. Wascht man nämlich Zweifach-Schwefelzinn mit reinem Wasser aus, so läuft die Flüssigkeit stets trübe durch das Filter und verstopft die Poren desselben. Man vermeidet diesen Uebelstand durch ein Verfahren, das auch in anderen ähnlichen Fällen die trefflichsten Dienste leistet. Dieses Verfahren besteht einfach darin, dafs man den Niederschlag mit concentrirter Kochsalzlösung vollständig auswascht und darauf das Kochsalz durch Aussüfsen mit einer Lösung von essigsaurem Ammoniak, das einen kleinen Ueberschufs von Essigsäure enthalten mufs, entfernt. Man würde zwar durch die letztere Flüssigkeit allein ohne Anwendung einer Kochsalzlösung denselben Zweck erreichen, allein aus der neutralen und selbst sauer gemachten Lösung des essigsauren

Ammoniaks kann die arsenige Säure nicht mehr vollständig durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden, da das Salz durch Schwefelwasserstoff theilweise in freie Essigsäure und Schwefelammonium zerlegt wird, welches das gefällte Schwefelarsenik wieder auflöst. Man darf daher auch das bei dem Auswaschen der Kochsalzlösung ablaufende Waschwasser niemals den Flüssigkeiten der Analyse hinzufügen. Das mit dem Waschwasser im Niederschlage zurückbleibende essigsaure Ammoniak verdunstet bei dem Trocknen des Filters und läfst das Schwefelzinn rein zurück, welches durch Glühen an der Luft in Zinnsäure verwandelt und als solche gewogen werden kann.

Um die Methode zu prüfen, wurde ein Gemenge von 0,1981 Grm. arseniger Säure mit 0,8710 Grm. Staniol mit Kalilösung in einem Platintiegel unter Zusatz von Schwefel im Wasserbade so lange digerirt, bis das Zinn mit Zurücklassung von etwas Schwefelblei gelöst war. Das letztere gab bei Behandlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure 0,0030 Grm. schwefelsaures Bleioxyd. Durch weitere Behandlung der Lösung mit schwefliger Säure wurden 0,2356 Grm. Zinnsäure und 0,3779 Grm. $\left.\begin{matrix}\dot{Mg}_2\\ \dot{NH}_4\end{matrix}\right\}\bar{As} + \dot{H}$ erhalten. Aus diesen Daten ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

Arsenige Säure		51,43	51,26
Zinn	„	48,05	48,22
Blei	„	0,52	0,52
		100,00	100,00.

Ueber die Mycose, den Zucker des Mutterkorns; nach *E. Mitscherlich* *).

Wiggers **) erhielt, nachdem er das Mutterkorn mit Aether ausgezogen, mit Alkohol gekocht, die geistige Lösung eingedampft, den Rückstand in Wasser gelöst und diese Lösungen zur Extractdicke eingedampft hatte, bei längerem Stehen derselben Krystalle, die er für einen besondern Zucker erklärte. Nach seiner Beschreibung und der Analyse einer ihnen mitgetheilten kleinen und nicht ganz reinen Quantität dieser Krystalle betrachteten Liebig und Pelouze dieselben als Mannit ***). Mitscherlich bemerkte an von Wiggers ihm mitgetheilten Krystallen, dafs ihre Form von der des Mannits und anderen Zuckerarten verschieden war; er stellte jenen Körper in gröfserer Menge dar und fand, dafs er eine eigenthümliche, von ihm als *Mycose* (von μῦκος, Pilz) bezeichnete Zuckerart ist.

Zur Darstellung der Mycose wird das Mutterkorn am besten fein gepulvert mit Wasser ausgezogen, der filtrirte Auszug mit basisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt, das die Mycose nicht fällt, und das Filtrat nach dem Abscheiden des darin enthaltenen Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff im Wasserbade zu Syrupconsistenz eingedampft; läfst eine Probe beim Auflösen in Wasser einen Rückstand, so löst man das Ganze nochmals auf, filtrirt und dampft wieder ein. Es bilden sich bei längerem Stehen der concentrirten Flüssigkeit in ihr Krystalle, die, wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, durch Abspülen mit Alkohol von anhängender Flüssigkeit befreit werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser

*) Im Ausz. aus den Berl. Acad. Ber. 1857, 469.
**) Diese Annalen I, 129.
***) Daselbst XIX, 285.

wird die Mycose farblos erhalten; die Krystalle zeigen aus wässeriger Lösung gebildet gewöhnlich krumme Flächen, aus alkoholhaltiger Lösung ausgeschieden aber ebene Flächen. — Zwei Kilogramm Mutterkorn gaben zwei Gramm Mycose. Das Mutterkorn von 1856 gab bei wiederholten Versuchen und abgeänderten Methoden fast gar keine Mycose; einmal wurde auch Mannit erhalten.

Die Krystalle der Mycose zeigen rhombische Form; vorherrschende Flächen sind ein Prisma von 110° 6′ (an ∞ P traten untergeordnet auch ∞ P̆ 2 . ∞ P̆ ∞ . ∞ P̄ ∞ auf) mit einem makrodiagonalen Doma (P̄ ∞ : P̄ ∞ an der Hauptaxe = 116° 32′); untergeordnet und vereinzelt zeigen sich manchmal auch Flächen einer Pyramide und eines brachydiagonalen Doma's. Sie haben die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12}$:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	38,37	38,09
Wasserstoff	6,87	6,88
Sauerstoff	54,76	55,02.

Bei 100° schmelzen sie zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die bei dem Erkalten zu einer amorphen, erst nach längerer Zeit krystallinisch werdenden Masse erstarrt; es gehen bei 100° nur unerhebliche Mengen Wasser weg. Bei 130° giebt die neue Zuckerart unter Aufblähen viel Wasser ab (gefunden 9,62 pC.; für 2 HO Krystallwasser berechnen sich 9,52 pC.), wird zuletzt wieder fest und giebt nun stark erhitzt kein Wasser mehr ab. Bei 210° schmilzt die feste blasige Masse; etwas stärker erhitzt bräunt sie sich und man bemerkt einen deutlichen Caramelgeruch. Bis zu dieser Temperatur erhitzte Mycose löste sich mit brauner Farbe in Wasser, und die Lösung gab an der Luft verdampft wieder Krystalle von unveränderter Mycose, denen etwas nicht krystallisirender Zucker beigemengt war. Einer höheren Temperatur ausgesetzt wird die Mycose vollständig zersetzt,

unter Zurücklassung einer schwammigen Kohle, die an der Luft ohne Rückstand verbrennt.

Die Krystalle schmecken süfs, sind in Wasser sehr leicht löslich (eine 50 pC. Mycose enthaltende heifse wässerige Lösung giebt bei dem Erkalten keine Krystalle), in Alkohol fast unlöslich (siedender Alkohol löst weniger als 1 pC.; das Gelöste krystallisirt gröfstentheils bei dem Erkalten). Eine Lösung der Krystalle wird durch Baryt- und Kalklösungen nicht gefällt. Die Lösung in verdünnter oder concentrirter Natronlösung bräunt sich nicht bei dem Kochen, auch nicht bei mehrstündigem Erhitzen auf 100°. Bei Zusatz von Natron und schwefelsaurem Kupferoxyd zu der Lösung der Krystalle entsteht eine tiefblaue Flüssigkeit, die sich nicht entfärbt und keine Kupferoxydul ausscheidet; erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° fand eine sehr geringe Ausscheidung von Kupferoxydul statt. In concentrirter Salpetersäure (NO_5,HO) löst sich die Mycose unter schwacher Wärmeentwickelung; Wasser scheidet aus der Lösung eine klebrige Masse aus, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist; beim Verdampfen dieser Lösung bleibt wieder ein klebriger Rückstand; beim Erhitzen schmilzt dieses Product und zersetzt sich dann unter Feuererscheinung und schwacher Detonation. Bei dem Kochen der Mycose mit gewöhnlicher Salpetersäure zersetzt sie sich unter Bildung von Oxalsäure. Gegen Salpetersäure, Alkalien und schwefelsaures Kupferoxyd verhält sich also die Mycose wie Rohrzucker. In rauchender oder in gewöhnlicher Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung und Färbung; beim Erhitzen der Lösung auf 100° findet Zersetzung unter starker Bräunung statt.

Eine Lösung, welche 9,68 pC. (in 100 CC. 10,03 Grm.; spec. Gew. der Lösung 1,036) krystallisirte Mycose enthielt, drehte in einer 200^{mm} dicken Schicht die Polarisationsebene

um 34¾° nach rechts; dieselbe Menge Rohrzucker bewirkt eine Drehung von 13⅓°, und dieselbe Menge Dextrin um 29⅓°.

Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Mycose zu Stärkezucker umgewandelt.

Ueber die Säuren des diabetischen Harns;

von *Aug. Klinger*,
Assistent am chem. Universitäts-Laboratorium in Erlangen.

Läfst man diabetischen Harn gähren, so zeigt derselbe sehr bald eine entschieden saure Reaction, und wird diese Reaction nach Neubauer (diese Ann. XCVII, 129) durch „Essigsäure“ hervorgerufen, während Fonberg (diese Ann. LXIII, 360) die gebildete Säure für Buttersäure hält.

Wenn man die complexe Natur des diabetischen Harns ins Auge faſst, so muſs es auffallen, daſs bei der Gährung einer solchen Flüssigkeit nur Essigsäure oder nur Buttersäure gebildet werden sollte, daſs nicht auch die Zwischenglieder der homologen Reihe bis zur Buttersäure vorhanden sein könnten. Da mir eine gröſsere Quantität Zuckerharn zu Gebot stand, so war es mir von Interesse, durch den Versuch die Natur der auftretenden Säuren zu ermitteln.

Ungefähr 10 Liter diabetischen Harns wurden der Gährung unterworfen, welche auch bei einer Sommertemperatur von 20 bis 25° sehr bald eintrat und sich durch eine lebhafte Gasentwicklung zu erkennen gab.

Die übrigen Erscheinungen im Verlaufe des Processes waren vollständig dieselben, welche Neubauer beobachtet hat; der vollkommen klare, schwach gelblich gefärbte Harn

trübte sich nach 24 Stunden und röthete nach Verlauf von weiteren 24 Stunden blaues Lackmuspapier sehr lebhaft.

Die gebildete freie Säure wurde je am zweiten Tage durch kohlensaures Natron gesättigt und diese Operation so oft wiederholt, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Stehen schwach alkalische Reaction zeigte.

Die Flüssigkeitsmasse, durch einen wiederlichen Geruch ausgezeichnet, wurde nun im Wasserbade bis auf $^1/_4$ des ursprünglichen Volums eingedampft, das bräunliche Fluidum mit Weinsäure im Ueberschufs versetzt und destillirt. Das Uebergegangene wurde durch entsprechende Mengen Wasser ersetzt und die Destillation so lange fortgesetzt, als das Destillat saure Reaction zeigte.

Die erhaltene Flüssigkeit war wasserklar und zeigte stark saure Reaction. An den Wandungen der Kühlröhre, so wie auch in der Vorlage konnte man wenige weifsliche Flocken beobachten; sie wurden sorgfältig gesammelt und zeigten sich unter dem Mikroscop als unregelmäfsige glänzende Schüppchen. Auf Platinblech erhitzt verflüchtigten sie sich vollständig, unter Bildung weifser Dämpfe von unangenehm brenzlichem Geruch, der an den Geruch verbrannter stickstoffhaltiger Substanzen erinnerte.

Mangel an weiterem Material erlaubte mir nicht, Versuche anzustellen, welche entscheidenden Aufschlufs über die Natur des Körpers hätten geben können. Aus der Form, welche sie unter dem Mikroscop zeigten, wage ich nicht zu entscheiden, ob diese Schüppchen Benzoësäure gewesen.

Die Flüssigkeit wurde nun mit kohlensaurem Natron gesättigt, zur Trockene verdampft und die erhaltene Salzmasse zur Abscheidung der Säuren mit concentrirter Phosphorsäure destillirt.

Das Destillat war klar und farblos und von starkem stechendem Geruch, der aber nicht an Essigsäure erinnerte,

sondern vielmehr Aehnlichkeit hatte mit dem penetranten ranziden Geruch der Buttersäure.

Das Destillat reducirte salpetersaures Silberoxyd, was die Gegenwart von Ameisensäure aufser Zweifel läfst. Das Säuregemisch wurde nun durch Chlorcalcium entwässert und bei eingesenktem Thermometer rectificirt. Das Destillat wurde in drei Partieen gesammelt.

Die Flüssigkeit begann bei 110° zu sieden und stieg rasch bis 125°. Eine zweite Partie destillirte bei 140 bis 145° über; bei 150 bis 157° war sämmtliche Säure übergegangen. Das Destillat von 110° bis 125°, die gröfste Menge der erhaltenen Flüssigkeiten ausmachend, war schwach opalescirend, die beiden übrigen aber klar.

Eine abermalige fractionirte Destillation vorzunehmen, war unmöglich, da die erhaltenen Mengen verhältnifsmäfsig wenig waren. Wenn nun auch durch die Verschiedenheit der Siedepunkte die Gegenwart mehrerer Verbindungen als erwiesen betrachtet werden durfte, so mufste ich doch, um über die Natur der vorhandenen Säuren genügenden Aufschlufs zu erhalten, einen anderen Weg einschlagen.

Die Destillate wurden theils mit kohlensaurem Natron, theils mit caustischem Baryt gesättigt, um mit den resultirenden Salzen Atomgewichtsbestimmungen vorzunehmen.

Die von 110 bis 125° übergegangene Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron saturirt und zur Krystallisation verdampft. Es bildeten sich körnige Krystalle; sie wurden von der Mutterlauge getrennt, in wenig Wasser aufgenommen und umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle zeigten sich unter dem Mikroscop als kleine Nadeln, welchen einige körnige Krystalle beigemengt waren.

Die Mutterlauge lieferte, nachdem sie durch Eindampfen concentrirt worden, grofse wohl ausgebildete nadelförmige Krystalle. Das Salz verwitterte an der Luft und zerfloſs bei

gelindem Erwärmen in seinem Krystallwasser. Der Rest der Mutterlauge erstarrte, weiter eingedampft, zu einer krystallinischen, an der Luft zerfliefslichen Masse. Mit den auf diese Weise erhaltenen Salzen wurden nun Atomgewichtsbestimmungen vorgenommen.

Das Salz der ersten Krystallisation wurde bei 100° getrocknet und sodann im Platintiegel geglüht. Die geglühte Masse war schwärzlich und konnte die beigemengte Kohle auch durch anhaltendes Glühen nicht entfernt werden. Da eine Bestimmung als kohlensaures Natron, zur Entfernung der Kohle, abermaliges Lösen und Filtriren erfordert hätte und hierbei Verluste kaum zu vermeiden gewesen wären, so schien es rathsamer, das Carbonat in schwefelsaures Salz überzuführen.

Das erhaltene Sulfat war vollkommen weifs.

0,334 Grm. des angewandten Salzes gaben 0,279 schwefelsaures Natron = 36,40 pC. Natron.

0,320 ursprünglicher Substanz gaben 0,2625 schwefelsaures Natron = 35,81 pC. Natron. — Essigsaures Natron enthält nach der Rechnung 37,96 pC. Natron.

Die gefundenen Zahlen sind zu niedrig; der Grund liegt wohl darin, dafs den erhaltenen Krystallen noch etwas Salz der nächst höheren Säure beigemengt war, wodurch die erhaltenen Zahlenwerthe heruntergedrückt werden mufsten. Mehrmaliges Umkrystallisiren war unmöglich, da mir von dem erhaltenen Salze nur 0,654 Grm. zur Verfügung standen.

Das bei der zweiten Krystallisation erhaltene Salz wurde Behufs der Atomgewichtsbestimmung in das Silbersalz übergeführt. Beim Kochen des durch salpetersaures Silberoxyd entstandenen Niederschlages wurde etwas Silbersalz reducirt, woraus zu schliefsen, dafs das gebildete Silbersalz nicht reines essigsaures Silberoxyd gewesen, dafs ihm wohl etwas propionsaures Silberoxyd beigemengt war.

Nachdem der Niederschlag sich gelöst, wurde heifs filtrirt; aus dem Filtrat setzten sich beim Erkalten weifse krystallinische Blättchen ab.

Das Silbersalz gab in drei Bestimmungen: 68,54, 68,67, 68,88 pC. Silberoxyd. Das essigsaure Silberoxyd enthält 69,4 Silberoxyd.

Die krystallinische Masse aus der Mutterlauge, welche unter dem Mikroscop kleine Wärzchen zeigte, wurde ebenfalls in Silbersalz verwandelt.

Beim Kochen des durch Silbernitrat entstandenen Niederschlages erfolgte beträchtliche Reduction. Aus dem Filtrat schieden sich glänzende Blättchen aus; sie wurden auf dem Filter gesammelt und zwischen Fliefspapier von der anhängenden Mutterlauge befreit. Um das Salz möglichst von hygroscopischem Wasser zu befreien, wurden die Krystalle bei 100° zu trocknen gesucht, wobei es sich zeigte, dafs das Salz schon bei 80° unter Schwärzung zersetzt worden.

Propionsaures Silberoxyd schwärzt sich, wenn es bis 70° erwärmt wird.

Das bei 145° übergegangene Destillat wurde mit Barytwasser gesättigt und zur Krystallisation verdampft. Das Barytsalz, das unter dem Mikroscop keine deutliche Krystallform erkennen liefs, wurde nach dem Glühen vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und der Baryt als schwefelsaures Salz bestimmt.

0,235 Grm. des Barytsalzes gaben: 0,1966 schwefelsauren Baryt = 0,1290 Baryt = 54,89 pC. Der propionsaure Baryt enthält 54,10 pC. Baryt.

Das bei 150° übergegangene Fluidum, ebenfalls vollkommen klar, wurde mit Barytwasser neutralisirt und eingedampft; das Verdampfen mufste sehr lange fortgesetzt werden, bis sich einige Krystalle ausschieden. Das erhaltene Salz zeigte sich unter dem Mikroscop als körnige Masse.

0,1155 Grm. des Salzes gaben 0,0884 schwefelsauren Baryt = 0,0594 Baryt = 50,12 pC. Baryt. Buttersaurer Baryt liefert 49,23 pC. Baryt.

Wie schon oben angegeben waren die erhaltenen Mengen der Salze nur gering; ganz besonders war dieſs der Fall bei den von 140 bis 157° übergegangenen Destillaten. Ich mufste daher darauf verzichten, durch wiederholtes Umkrystallisiren Salze von der nöthigen Reinheit darzustellen.

Die bei der Gährung des diabetischen Harns in gröfster Menge auftretende Säure ist Essigsäure, was natürlich ist, da sie zunächst aus dem Zucker gebildet wird. Es mag wohl sein, dafs in einem bestimmten Falle blofs Essigsäure gebildet würde, wie Neubauer gefunden; jedoch bezweifle ich, dafs das alleinige Auftreten der Essigsäure bei der Gährung des diabetischen Harns als allgemein gültige Thatsache zu betrachten. Es ist durch vielfältige Versuche erhärtet, dafs bei derartigen Gährungsprocessen sehr selten eine Säure allein auftritt, dafs vielmehr fast regelmäfsig mehrere Glieder der homologen Reihe sich bilden. Ganz analoge Erscheinungen wurden bei der sogenannten weinigen Gährung beobachtet; in den meisten Fällen findet sich hierbei als Gährungsproduct nicht blofs Aethylalkohol, dieser ist gewöhnlich von den nächst höheren Alkoholen der homologen Reihe begleitet.

Wenn nun die bei meinen Versuchen erhaltenen Gewichtsmengen an Basen, wie zu erwarten war, nur annähernd mit den aus der Rechnung sich ergebenden Zahlenwerthen stimmen, so glaube ich doch die erhaltenen Resultate als hinlänglich beweisend halten zu dürfen, dafs bei der Gährung des diabetischen Harns nicht blofs Essigsäure oder Buttersäure gebildet werde, dafs vielmehr neben diesen Säuren noch Ameisensäure und Propionsäure nachzuweisen sind.

Erlangen, im November 1857.

Ueber das Amylglycol;

von *A. Wurtz* *).

In mehreren früheren Mittheilungen lenkte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf eine neue Klasse organischer Verbindungen, die ich als *Glycole* bezeichnet habe. Diese Verbindungen nähern sich in ihrem allgemeinen Verhalten den schon länger bekannten Alkoholen, ohne dafs man sie indessen mit diesen geradezu zusammenfassen könnte. Sie unterscheiden sich von diesen wesentlich dadurch, dafs sie zur Bildung neutraler Aetherarten sich mit 2 Aequivalenten einer einbasischen Säure verbinden; d. h. sie sind *zweiatomig*. Ich kann jetzt noch bestimmter behaupten, dafs jedem einatomigen Alkohol ein zweiatomiges Glycol entspricht.

Die bis jetzt von mir erhaltenen Glycole sind vier an der Zahl:

		entsprechend dem	
Gewöhnliches Glycol	$C_4H_6O_4$	Alkohol	$C_4H_6O_2$
Propylglycol . . .	$C_6H_8O_4$	Propylalkohol	$C_6H_8O_2$
Butylglycol . . .	$C_8H_{10}O_4$	Butylalkohol	$C_8H_{10}O_2$
Amylglycol . . .	$C_{10}H_{12}O_4$	Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$.

Die Glycole differiren in ihrer Zusammensetzung von den entsprechenden gewöhnlichen Alkoholen nur durch den Mehrgehalt an 2 Aeq. Sauerstoff.

Ich habe sie alle durch Synthese erhalten: das Glycol aus dem Aethylen C_4H_4, das Propylglycol aus dem Propylen C_6H_6, das Butylglycol aus dem Butylen C_8H_8, das Amylglycol aus dem Amylen $C_{10}H_{10}$.

*) Compt. rend. XLVI, 244.

Das letztere Glycol habe ich jetzt für sich dargestellt und über es will ich hier nähere Angaben machen.

Zu seiner Darstellung wandle ich das Amylen zu Bromamylen $C_{10}H_{10}Br_2$ um und lasse dann diese Verbindung auf essigsaures Silber einwirken. Es bildet sich zweifach-essigsaures Amylglycol, entsprechend der Gleichung:

$$C_{10}H_{10}Br_2 + 2\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\,AgBr.$$

Das zweifach-essigsaure Amylglycol ist eine farblose, neutrale, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei Einwirkung von Alkalien sich sehr leicht zu Essigsäure und Amylglycol spaltet. Es ergab die Zusammensetzung *):

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	57,03	57,18	C_{18}	57,44
Wasserstoff	9,02	9,06	H_{16}	8,51
Sauerstoff	—	—	O_8	34,05.

Das zweifach-essigsaure Amylglycol wurde bei Behandlung mit einer angemessenen Menge reinen gepulverten Aetzkali's gerade auf zu essigsaurem Kali und Amylglycol gespalten. Letztere Substanz ist flüchtig und liefs sich durch Abdestilliren im Oelbade isoliren.

Im reinen Zustand ist das Amylglycol eine farblose, syrupartige, bitterschmeckende Flüssigkeit; es wird bei — 15° nicht fest aber so zähe, dafs man die es enthaltende Röhre umkehren kann, ohne dafs es ausfliefst. Es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nicht. Sein spec. Gewicht bei 0° ist = 0,987. Es siedet bei 177° und destillirt unzersetzt über; bemerkenswerth ist, dafs sein Siedepunkt niedriger

*) Ich habe bereits früher (diese Annalen C, 117; d. R.) eine Analyse dieser Verbindung mitgetheilt. Die Präparate, die zu den oben angeführten Analysen dienten, gingen bei der Destillation über 200° über. Sie enthielten noch etwas einfach-essigsaures Amylglycol, und dieß liefs den Wasserstoffgehalt etwas zu hoch ausfallen.

liegt als der des Propylglycols, welches bei 192° überdestillirt, und dafs dieses wiederum bei einer niedrigeren Temperatur siedet als das Aethylglycol; es liegt hier eine sonderbare Ausnahme von dem gewöhnlich gültigen Siedepunktsgesetze vor. Die Zusammensetzung des Amylglycols ist

$$C_{10}H_{12}O_4 = \begin{matrix} C_{10}H_{10} \\ H_2 \end{matrix}\Big\} O_4,$$

wie folgende Analyse beweist:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	57,77	C_{10}	57,69
Wasserstoff	11,67	H_{12}	11,53
Sauerstoff	—	O_4	30,78.

Das Amylglycol ist nach allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Mit Platinschwarz vermischt der Luft ausgesetzt wird es rasch sauer; die hierbei entstehende Säure bildet ein in Wasser und in Alkohol sehr leichtlösliches Kalksalz und ist vermuthlich $C_{10}H_{10}O_6$; sie wäre dann ein neues Glied in der Reihe der der Milchsäure homologen Säuren. Salpetersäure wirkt auf das Amylglycol äufserst heftig ein; die Einwirkungsproducte sind Oxalsäure und eine syrupartige Säure, die mit Kalk ein in Wasser und in Alkohol leichtlösliches, in Aether unlösliches Salz bildet und von der Milchsäure verschieden ist. Ich kann diese Reactionen des Amylglycols hier nur andeuten; für eine genauere Untersuchung derselben fehlte es mir bisher an Substanz.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*

11) Ueber die Sulfobenzoësäure;

von *H. Limpricht* und *L. v. Uslar.*

In einer früher von uns veröffentlichten Abhandlung*) beschrieben wir einige Derivate der Sulfobenzoësäure, das Chlorür, den neutralen und sauren Aether, das neutrale Amid und die Chlorbenzoësäure. Wir haben seitdem die Untersuchung der Sulfobenzoësäure fortgesetzt und theilen im Folgenden die erhaltenen Resultate mit; namentlich auf die amidartigen Verbindungen richteten wir unsere Aufmerksamkeit und würden noch manche leicht zu bemerkende Lücke ausgefüllt haben, wenn es uns die Zeit erlaubt hätte.

Nitrosulfobenzoësäure, $C_{14}H_5(NO_4)S_2O_{10}$. — In ein kalt gehaltenes Gemisch von 2 Theilen englischer Schwefelsäure und 1 Theil concentrirter Salpetersäure trägt man trockene Sulfobenzoësäure oder Sulfobenzaminsäure (siehe unten) in kleinen Portionen, läfst einige Zeit stehen, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und concentrirt das Filtrat durch Eindampfen; zuerst schiefst salpetersaurer Baryt, später nitrosulfobenzoësaurer Baryt in gelben warzigen Krystallen an, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wenig Wasser gereinigt werden. Man fällt aus der Lösung des Barytsalzes den Baryt mit Schwefelsäure und verdampft das Filtrat auf ein kleines Volumen, woraus sich nach einiger

*) Diese Annalen CII, 239.

Zeit gut ausgebildete Krystalle der Nitrosulfobenzoësäure absetzen.

Nitrosulfobenzoësaurer Baryt. — Neutraler :

$C_{14}H_3Ba_2(NO_4)S_2O_{10} + 6$ aq. und $+ 3$ aq.

Warzenförmige, leicht lösliche Krystalldrusen, die in der Regel etwas gelb gefärbt sind.

*) 1) 1,659 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100° 0,201 Grm. Wasser.

2) 0,9565 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 120° 0,0525 Grm. Wasser.

*) 3) 1,455 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,889 Grm. schwefelsauren Baryt.

4) 0,8975 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,5538 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet für das wasserfreie Salz	gefunden 2.	gefunden 3.
Baryum	35,6	35,8	36,2.

	berechnet	gefunden 1.		berechnet	gefunden 2.
Krystallwasser	6 Aeq. 12,3	12,1		3 Aeq. 6,6	5,5.

Saurer : $C_{14}H_4Ba(NO_4)S_2O_{10} + 4$ aq. — Kleine wasserhelle, concentrisch vereinigte prismatische Krystalle.

*) 1,1765 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100° 0,1095 Grm. Wasser.

*) 1,0655 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,395 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet für das wasserfreie Salz	gefunden
Baryum	21,6	21,9
	berechnet	gefunden
Krystallwasser	10,2	9,3.

*) Alle mit *) bezeichneten Analysen sind mit dem Barytsalz der aus Sulfobenzaminsäure bereiteten Nitrosäure angestellt.

Nitrosulfobenzoësaures Silberoxyd wurde durch Kochen der Säure mit Silberoxyd dargestellt. Es krystallisirt in kleinen Warzen, ist leichtlöslich in Wasser und wird durch Weingeist fast vollständig aus der wässerigen Lösung gefällt.

Amidosulfobenzoësäure $C_{14}H_5(NH_2)S_2O_{10}$. — Nitrosulfobenzoësäure wird anhaltend mit wässerigem Schwefelammonium digerirt, die Lösung in gelinder Wärme eingedampft, mit Salzsäure übersättigt und filtrirt; beim Stehen setzen sich Krystalle ab, die aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. — Die Amidosulfobenzoësäure krystallisirt in concentrisch vereinigten weifsen Nadeln, die in heifsem Wasser leicht, in Weingeist weniger, in Aether kaum löslich sind, stark sauer reagiren und beim Erhitzen im Glasrohr verkohlen, ohne vorher zu schmelzen. In Ammoniak ist sie leicht löslich und diese Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen, beim Kochen mit der Flüssigkeit sich schwärzenden Niederschlag.

0,3755 Grm. der Säure lieferten 0,535 Grm. Kohlensäure und 0,113 Grm. Wasser.

	berechnet	gefunden
C	38,7	38,8
H	3,2	3,3.

Wir versuchten nicht, Verbindungen mit Metallen darzustellen, da uns nur geringe Mengen der Säure zu Gebote standen. Mit Säuren scheint sie sich nicht zu vereinigen, denn die concentrirte Lösung setzt nach dem Vermischen mit überschüssiger Salzsäure Krystalle ab, welche bei der Analyse nur 1 pC. Chlor lieferten, also nur mit Salzsäure verunreinigt waren. — Da die Amidobenzoësäure mit anderen Säuren leicht krystallisirbare Verbindungen liefert, so findet man hier wieder eine Bestätigung der Regel, dafs der Character des den Wasserstoff substituirenden Elementes oder Atomcomplexes auf den Character des Substitutions-

productes nicht ohne Einfluſs ist; denn durch Eintritt des electronegativen S_2O_4 hat die Amidobenzoësäure die Fähigkeit verloren, sich mit Säuren zu verbinden.

Das Verhalten der Sulfobenzoësäure gegen Phosphorchlorid ist, wenn man auf 1 Aeq. der Säure 2 Aeq. PCl_5 einwirken läfst, analog dem der übrigen zweibasischen Säuren, es bildet sich Sulfobenzoylchlorür. Bringt man aber beide Verbindungen in gleichen Aequivalenten zusammen, so entsteht nicht das Anhydrid der Sulfobenzoësäure, wie z. B. Bernsteinsäure mit 1 Aeq. PCl_5 Bernsteinsäureanhydrid liefert, sondern die Zersetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{14}H_6S_2O_{10} + PCl_5 = C_{14}H_5S_2O_8, Cl + PCl_3O_2 + HCl.$$

Die Sulfobenzoësäure verhält sich hier wie eine einbasische Säure, deren Chlorür die Verbindung $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5S_2O_8 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ wäre; bei allen Zersetzungen desselben erhält man jedoch wieder gewöhnliche zweibasische Sulfobenzoësäure.

Zur Darstellung der Verbindung $C_{14}H_5S_2O_8, Cl$ erhitzt man gleiche Aequivalente Phosphorchlorid und Sulfobenzoësäure so weit, dafs der gröfste Theil des Oxychlorids abdestillirt, und wascht den Rückstand mit Wasser. Er ist ein weifses krystallinisches Pulver, das zwischen Papier und über Schwefelsäure getrocknet wird. — Dasselbe Product entsteht, wenn Sulfobenzoylchlorür mit wenig Wasser mehrere Wochen in Berührung bleibt:

$$C_{14}H_4S_2O_6, Cl_2 + 2\,HO = C_{14}H_5S_2O_8, Cl + HCl.$$

In Aether ist diese Verbindung leicht löslich und kann daraus umkrystallisirt werden, wodurch man sie in kleinen Warzen erhält; von Weingeist wird sie gelöst und allmälig zersetzt, in kaltem Wasser ist sie unlöslich, von kochendem

wird sie ebenfalls zersetzt. Die weingeistige Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd sogleich keinen Niederschlag, nach einiger Zeit fällt aber Chlorsilber und besonders schnell, wenn man erwärmt; die frisch dargestellte weingeistige Lösung wird auf Zusatz von Wasser milchig und setzt die unveränderte Verbindung in Oeltropfen ab, die bald krystallinisch erstarren. Die Krystalle schmelzen sehr leicht und zersetzen sich in höherer Temperatur.

Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

1) 0,3865 Grm. lieferten 0,524 Grm. Kohlensäure und 0,097 Grm. Wasser.

2) 0,415 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,2816 Grm. Chlorsilber.

3) 0,256 Grm. mit kohlensaurem Natron und salpetersaurem Ammoniak in einem Tiegel geglüht lieferten 0,1665 Grm. Chlorsilber und 0,2735 Grm. schwefelsauren Baryt.

4) 0,895 Grm. mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt lieferten 0,5635 Grm. Chlorsilber.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_5S_2O_6Cl$			Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_{14}	84	38,0	37,3	—	—	—
H_5	5	2,3	2,7	—	—	—
S_2	32	14,4	—	—	14,7	—
O_6	64	29,0	—	—	—	—
Cl	36	16,3	—	16,9	16,2	15,7
	221	100,0				

Bei der Zersetzung mit Wasser und Alkalien liefert diese Verbindung gewöhnliche Sulfobenzoësäure. Die Zersetzung mit Wasser bei 100° in zugeschmolzenen Röhren ist in einigen Stunden vollendet; beim Verdunsten der Lösung bleiben kleine warzige Krystalle, die wieder gelöst und mit kohlensaurem Baryt in der Siedhitze neutralisirt nach dem Ver-

dampfen kleine warzige Krystalle des neutralen sulfobenzoësauren Baryts absetzten.

0,348 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,227 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden
Baryum	38,4	38,2.

Ein Theil des neutralen Barytsalzes wurde in das saure Salz übergeführt, das in den characteristischen Krystallen des sauren sulfobenzoësauren Baryts anschofs.

Die Lösung der Verbindung $C_{14}H_5S_2O_6$, Cl in Kalilauge lieferte nach dem Ansäuern mit Salzsäure beim Abdampfen lange, spröde, glasglänzende Krystalle, welche an der Luft verwitterten und dann bei 110° kein Wasser mehr verloren; diese waren saures sulfobenzoësaures Kali.

0,5 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,6435 Grm. Kohlensäure und 0,108 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	35,0	35,1
H	2,1	2,4.

Sulfobenzamid $N_2\left\{\begin{matrix}C_{14}H_4S_2O_6\\H_2'\\H_2.\end{matrix}\right.$ — Wir untersuchten das Verhalten dieser Verbindung, deren Darstellung schon früher beschrieben ist*), gegen Kalilauge und Phosphorchlorid: erstere verwandelt sie unter Ammoniakentwickelung in Sulfobenzaminsäure, letzteres bringt verschiedene Producte hervor, je nachdem man beide Stoffe in niedrigerer oder höherer Temperatur auf einander einwirken läfst. In der Kälte wird das Sulfobenzamid vom Phosphorchlorid nicht verändert; erwärmt man, aber nicht über 100°, so findet heftiges Aufschäumen

*) Diese Ann. CII, 253.

statt und entsteht ein bernsteingelber Syrup, der beim Erkalten zähe, in der Wärme wieder flüssig wird. Unterwirft man das Sulfobenzamid mit dem Phosphorchlorid der Destillation, so gehen Phosphoroxychlorid und gechlortes Cyanphenyl über, während in der Retorte ein nicht sehr bedeutender kohliger Rückstand bleibt. Es lassen sich also zwei auf einander folgende Zersetzungen deutlich unterscheiden: zuerst beim Erhitzen bis auf 100° geht sie nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underset{\text{Sulfobenzamid.}}{C_{14}H_8N_2S_2O_8} + PCl_5 = C_{14}H_6N_2S_2O_4,HCl + PCl_3O_2 + HCl.$$

Der in der Retorte bleibende Syrup von der Zusammensetzung $C_{14}H_6N_2S_2O_4,HCl$ zerlegt sich dann bei der Destillation:

$$C_{14}H_6N_2S_2O_4,\ HCl = \underset{\text{Gechlortes Cyanphenyl.}}{C_{14}H_4ClN} + S_2O_4 + NH_3$$

Die Verbindung $C_{14}H_6N_2S_2O_4,HCl$ ist nicht rein genug zur Analyse zu erhalten, namentlich läfst sich das beigemengte Oxychlorid nicht entfernen; die Formel $C_{14}H_6N_2S_2O_4$, HCl haben wir aus ihren Zersetzungen abgeleitet.

Wird sie mit Wasser behandelt, so löst sich nach einigen Augenblicken alles, die Lösung trübt sich jedoch bald unter Abscheidung von Krystallen, von welchen man beim Abdampfen noch eine gröfsere Ausbeute bekommt. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist und trocknet über Schwefelsäure; bei 145° verlieren sie dann nicht mehr am Gewicht, schmelzen aber bei dieser Temperatur und erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch.

1) 0,178 Grm. lieferten 0,2975 Grm. Kohlensäure und 0,0605 Grm. Wasser.

2) 0,251 Grm. lieferten 0,4175 Grm. Kohlensäure und 0,079 Grm. Wasser.

3) 0,174 Grm. lieferten 0,02653 Grm. Stickstoff.

Die Verbindung $C_{14}H_6N_2S_2O_4$,HCl zersetzt sich beim Uebergiefsen mit concentrirtem Ammoniak und es entstehen dieselben Krystalle, wie bei der Behandlung mit Wasser.

4) 0,225 Grm. lieferten 0,3745 Grm. Kohlensäure und 0,066 Grm. Wasser.

5) 0,169 Grm. lieferten 0,02577 Grm. Stickstoff.

In absolutem Weingeist löst sich die Verbindung $C_{14}H_6N_2S_2O_4$, HCl langsam und läfst beim Verdunsten im Wasserbade ein gelbes Harz, das sich in Weingeist und Aether leicht wieder löst, aber nicht krystallisirt. Wasser verwandelt es in eine Krystallmasse, die nach der Reinigung bei der Analyse dieselben Zahlen lieferte, wie die obigen Krystalle.

6) 0,1715 Grm. lieferten 0,287 Grm. Kohlensäure und 0,051 Grm. Wasser.

7) 0,247 Grm. lieferten 0,02638 Grm. Stickstoff.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_6N_2S_2O_4$.			Gefunden						
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C_{14}	84	46,1	45,6	45,4	—	45,4	—	45,6	—
H_6	6	3,3	3,7	3,5	—	3,2	—	3,3	—
N_2	28	15,3	—	—	15,2	—	15,2	—	14,7
S_2	32	17,6							
O_4	32	17,7							
	182	100,0.							

Die Zersetzung der Verbindung $C_{14}H_6N_2S_2O_4$,HCl bei Behandlung mit Wasser und Ammoniak besteht also darin, dafs das Aeq. HCl fortgenommen wird.

Die Krystalle $C_{14}H_6N_2S_2O_4$ lösen sich in Kali; wird damit längere Zeit auf 100° erhitzt, so entsteht unter Ammoniakentwickelung Sulfobenzaminsäure:

$$C_{14}H_6N_2S_2O_4 + 4\,HO = \underset{\text{Sulfobenzaminsäure.}}{C_{14}H_7NS_2O_6} + NH_3$$

Wir haben versucht, mittelst Phosphorchlorid der Verbindung $C_{14}H_6N_2S_2O_4$ noch mehr Sauerstoff zu entziehen, ohne jedoch zu leicht verständlichen Resultaten gelangt zu sein. Phosphorchlorid wirkt erst in der Wärme ein und erzeugt

unter starkem Aufschäumen einen zuletzt ruhig fliefsenden, beim Erkalten erstarrenden Syrup; mit Wasser zersetzt sich dieser unter Erwärmung und liefert Krystalle, welche wir bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs nicht von gleicher Zusammensetzung erhielten. Bei der Destillation mit Phosphorchlorid bleibt sehr viel Kohle zurück und im Destillat sind Phosphoroxychlorid, Chlorschwefel und gechlortes Cyanphenyl nachzuweisen.

Gechlortes Cyanphenyl $C_{14}H_4ClN$. Es wird durch Destillation mit Wasser, mit dessen Dämpfen es sich leicht verflüchtigt, von beigemengten nicht flüchtigen Substanzen befreit; die im wässerigen Destillat befindlichen Krystalle sammelt man und löst sie nach dem Trocknen zwischen Papier in wenig Aether, woraus sie beim Erkalten oder Verdunsten wieder in grofsen farblosen Prismen anschiefsen. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether, riechen stark nach Bittermandelöl, verdampfen langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch bei gelindem Erwärmen; der Schmelzpunkt liefs sich nicht mit gehöriger Schärfe beobachten, liegt aber unter 40° und scheint mit dem Erstarrungspunkt, der bei 36° liegt, zusammenzufallen.

0,221 Grm. lieferten 0,4885 Grm. Kohlensäure und 0,064 Grm. Wasser.

0,2575 Grm. lieferten 0,27 Grm. Chlorsilber.

0,100 Grm. lieferten 0,0099 Grm. Stickstoff.

		Berechnet	Gefunden
C_{14}	84	60,8	60,3
H_4	4	2,9	3,4
Cl	36	26,0	26,2
N	14	10,3	9,9
	138	100,0.	

Das gechlorte Cyanphenyl verwandelt sich bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Chlorbenzoësäure.

Man mufs diese Operation mehrere Tage hindurch fortsetzen und die mit den Säuredämpfen sich verflüchtigende unveränderte Substanz häufig in die Retorte zurückgiefsen. Die Chlorbenzoësäure wurde aus heifsem Wasser umkrystallisirt, in Ammoniak gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt; der ausgewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag verlor bei 150° nichts am Gewicht.

0,489 Grm. lieferten 0,265 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet für die Formel $C_{14}H_4ClAgO_4$	Gefunden
Silber	40,5	40,6.

Wird das gechlorte Cyanphenyl mehrere Tage im zugeschmolzenen Rohr mit wässerigem Ammoniak auf 100° erhitzt, so nimmt es 2 Aeq. Wasser auf und geht in Chlorbenzamid über.

0,309 Grm. lieferten 0,61 Grm. Kohlensäure und 0,113 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_6ClNO_2$	Gefunden
C	53,8	53,8
H	3,8	4,0.

Sulfobenzamidsäure $C_{14}H_7NS_2O_8$. Sie entsteht beim Erwärmen des Sulfobenzamids oder äthylsulfobenzoësauren Ammoniaks mit Kalilauge. Am leichtesten stellt man sie folgendermafsen aus der Sulfobenzoësäure dar: Ueber freiem Feuer stark ausgetrocknete Sulfobenzoësäure wird mit dem $2^1/_2$ fachen Gewicht Phosphorchlorid in einer tubulirten Retorte vermischt und durch Erhitzen bis auf 150° der gröfste Theil des Oxychlorids entfernt; den Rückstand giefst man in kaltes Wasser, rührt tüchtig um und wascht das rasch sich zu Boden setzende Oel noch einigemal mit Wasser. Es wird darauf vorsichtig in concentrirtes wässeriges Ammoniak

getropft, mit dem es unter starker Wärmeentwickelung Sulfobenzamid und Salmiak bildet; nach zwölfstündigem Stehen hat sich das Sulfobenzamid vollständig abgeschieden, welches darauf mit kaltem Wasser gewaschen, mit concentrirter Kalilauge zu einem Brei angerührt und mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt wird. Unter Ammoniakentwickelung entsteht eine klare Lösung von sulfobenzaminsaurem Kali, die man mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure fällt; der voluminöse Niederschlag von Sulfobenzaminsäure wird auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt; sollte die Säure nicht vollkommen weifs anschiefsen, so wird sie noch einmal aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Die Sulfobenzaminsäure scheidet sich aus heifser wässeriger Lösung beim Erkalten dem chlorsauren Kali ähnlich in Schuppen ab; in kaltem Wasser ist sie kaum, mehr in Aether und leicht in Weingeist löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden krystallinischen Masse, stärker erhitzt verflüchtigt sie sich in weifsen Dämpfen, die nicht wie die der Benzoësäure zum Husten reizen, und verbrennt zuletzt mit hellleuchtender Flamme; im Rohr erhitzt liefert sie kein Sublimat. Sie schmilzt erst über 200°; erhält man sie 10 Minuten über der Spirituslampe im Schmelzen, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer braunen, harzigen, in Wasser leicht löslichen Masse.

1) 0,294 Grm. lieferten 0,449 Grm. Kohlensäure und 0,092 Grm. Wasser.

2) 0,2185 Grm. mit kohlensaurem Natron und Quecksilberoxyd in einem Rohr erhitzt lieferten 0,244 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 0,255 Grm. ebenso behandelt lieferten 0,2928 Grm. schwefelsauren Baryt.

4) 0,288 Grm. lieferten 0,019 Grm. Stickstoff.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_7NS_2O_8$			Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_{14}	84	41,7	41,6	—	—	—
H_7	7	3,5	3,4	—	—	—
N	14	6,9	—	—	—	6,6
S_2	32	15,8	—	15,8	15,8	—
O_8	64	33,1				
	201	100,0.				

Sulfobenzaminsaures Ammoniak. Die Lösung der Säure in Ammoniak hinterläfst beim Verdunsten blätterige Krystalle.

Sulfobenzaminsaurer Baryt $C_{14}H_6BaNS_2O_8 + 4$ aq. Die Säure wird mit kohlensaurem Baryt und Wasser gekocht und das Filtrat verdunstet. Die sehr weit abgedampfte neutral reagirende Lösung erstarrt zu einer weichen, wawellitartigen Krystallmasse. Nach dem Trocknen derselben über Schwefelsäure verloren 0,537 Grm. bei 110° 0,067 Grm. Wasser; 0,47 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,203 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	11,8	12,2
Baryum	25,3	25,3.

Sulfobenzaminsaures Silberoxyd $C_{14}H_6AgNS_2O_8 + 2$ aq. Salpetersaures Silberoxyd bringt in der Lösung des Ammoniaksalzes einen aus feinen, seidenglänzenden Nadeln bestehenden Niederschlag hervor, der in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich ist und daraus in langen, concentrisch gruppirten Nadeln anschiefst; am Lichte und beim Kochen mit Wasser schwärzt er sich nicht. Von dem über Schwefelsäure getrockneten Salze lieferten 0,3206 Grm. 0,142 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Silber	33,1	33,1.

Die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes zeigt mit Metallsalzen folgende Reactionen :

Zinkvitriol, kein Niederschlag.

Eisenvitriol, weifser Niederschlag.

Eisenchlorid, fleischfarbener Niederschlag.

Bleizucker, weifser Niederschlag, in heifsem Wasser löslich und beim Erkalten in kleinen Nadeln herauskrystallisirend.

Kupfervitriol, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, löslich in Ammoniak.

Sublimat, krystallinischer Niederschlag, löslich in heifsem Wasser, beim Erkalten in Blättchen anschiefsend.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, weifser Niederschlag, beim Kochen mit Wasser sich schwärzend.

Sulfobenzaminsäure-Aethyläther $C_{14}H_6(C_4H_5)NS_2O_6$.

Diese schön krystallisirende Verbindung entsteht bei Behandlung des sulfobenzaminsauren Silberoxyds mit Jodäthyl und wenn durch die weingeistige Lösung der Sulfobenzaminsäure Salzsäuregas geleitet wird. — Das getrocknete und gepulverte Silbersalz wird mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren einige Zeit auf 100° erhitzt, die Masse darauf mit Weingeist ausgekocht und die weingeistige Lösung zur Krystallisation verdunstet. — Durch die weingeistige Lösung der Sulfobenzaminsäure leitet man bis zur Sättigung Salzsäuregas, bringt die Lösung im Wasserbade zur Trockne, pulvert den Rückstand, wascht ihn erst mit einer verdünnten Sodalösung, dann mit Wasser und löst endlich in kochendem Weingeist, woraus er in schönen Krystallen anschiefst.

Der Sulfobenzaminsäure-Aethyläther kann direct aus dem Sulfobenzoylchlorür erhalten werden. Man löst dieses in käuflichem Aether und leitet durch die kalt gehaltene Lösung Ammoniakgas bis zur Sättigung; die Masse wird im Wasserbade erwärmt, die ätherische Lösung klar abgegossen

und der Rückstand so lange mit kochendem Aether ausgezogen, als er an diesen noch etwas abgiebt; die vereinigten ätherischen Lösungen hinterlassen beim Verdunsten Krystalle des Sulfobenzaminsäureäthers. — Vermischt man das Sulfobenzoylchlorür mit wenig absolutem Weingeist, dampft im Wasserbade ein und löst den Rückstand in weingeistigem Ammoniak, so krystallisirt aus dieser Lösung nach der Concentration zuerst Salmiak, darauf Sulfobenzaminsäureäther und zuletzt äthylsulfobenzoësaures Ammoniak; letzteres ist das einzige feste Product, welches sich beim Vermischen des reinen Sulfobenzoëäthers mit überschüssigem Ammoniak bildet.

Die Entstehung aus dem Sulfobenzoylchlorür läfst sich so erklären, dafs zuerst mit dem Weingeist Sulfobenzoëäther gebildet wird, der dann durch unvollständige Einwirkung des Ammoniaks in Sulfobenzaminsäure-Aethyläther übergeht.

$$\underset{\text{Sulfobenzoëäther}}{C_{14}H_4(C_4H_5)_2S_2O_{10}} + NH_3 = \underset{\text{Sulfobenzaminsäureäther}}{C_{14}H_6(C_4H_5)NS_2O_8} + C_4H_6O_2$$

Die Krystalle des Sulfobenzaminsäureäthers sind leicht in warmem Weingeist und Aether, etwas weniger in kochendem Wasser löslich, aus dem sie sich beim Erkalten in glänzenden Nadeln abscheiden. Sie reagiren nicht auf Lackmus, lösen sich in der Kälte ohne Ammoniakentwickelung in concentrirter Kalilauge, und geben bei der Destillation damit Weingeist und Ammoniak; erhitzt man mit der Kalilauge nur auf 100°, so entstehen Weingeist und sulfobenzaminsaures Kali. Beim Kochen der Lösung mit Quecksilberoxyd oder Silberoxyd wurde nur von dem letzteren etwas gelöst, das sich beim Erkalten wieder metallisch abschied. Bei vorsichtigem Erhitzen auf dem Platinblech schmelzen die Krystalle, erstarren beim Erkalten krystallinisch, stofsen beim stärkeren Erhitzen weifse Dämpfe aus und verbrennen dann mit helleuchtender Flamme. Sie verlieren bei 110° nichts am Gewicht.

1) 0,4505 Grm. lieferten 0,774 Grm. Kohlensäure und 0,1965 Grm. Wasser.

2) 0,389 Grm. lieferten 0,02294 Grm. Stickstoff.

3) 0,2865 Grm. lieferten 0,492 Grm. Kohlensäure und 0,1285 Grm. Wasser.

4) 0,2635 Grm. lieferten 0,01671 Grm. Stickstoff.

5) 0,220 Grm. lieferten 0,0139 Grm. Stickstoff.

6) 0,3605 Grm. lieferten 0,02247 Grm. Stickstoff.

7) 0,267 Grm. lieferten 0,280 Grm. schwefelsauren Baryt.

Berechnet nach der Formel $C_{18}H_{11}NS_2O_8$			Gefunden.						
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C_{18}	108	47,1	46,8	—	46,8	—	—	—	—
H_{11}	11	4,8	4,8	—	4,9	—	—	—	—
N	14	6,1	—	5,9	—	6,3	6,4	6,2	—
S_2	32	14,0	—	—	—	—	—	—	14,4
O_8	64	28,0							
	229	100,0.							

Die zu 1 und 2 dienende Substanz war aus dem sulfobenzaminsauren Silberoxyd mit Jodäthyl, die zu den übrigen Analysen dienende Substanz aus dem Sulfobenzoylchlorür dargestellt.

Chlorür der Sulfobenzaminsäure $C_{14}H_6NS_2O_6$, Cl. Obgleich der Formel nach 1 Aeq. Phosphorchlorid hinreichen würde, um aus der einbasischen Sulfobenzaminsäure das Chlorür zu bilden, so mufs bei der Ausführung des Versuchs doch ein Ueberschufs von Phosphorchlorid genommen werden, weil die Einwirkung erst in so hoher Temperatur vor sich geht, dafs ein Theil unverändert sublimirt. — Man erhitzt defshalb 1 Aeq. Sulfobenzaminsäure mit $1^1/_2$ Aeq. Phosphorchlorid in einer Retorte auf 150° bis 200° so lange, als noch Oxychlorid übergeht; das Chlorür bleibt als bernsteingelbes öliges Liquidum in der Retorte und läfst sich nicht unzersetzt überdestilliren; mit Wasser übergossen bleibt es einige

Minuten unverändert und zersetzt sich dann plötzlich unter starker Wärmeentwickelung in Salzsäure und Sulfobenzaminsäure. Mit wässerigem Ammoniak liefert es das Amid der Sulfobenzaminsäure, welches mit dem Sulfobenzamid identisch ist.

$$N\begin{cases} C_{14}H_6NS_2O_6 \\ H \\ H \end{cases} = N_2\begin{cases} C_{14}H_4S_2O_6 \\ H_2 \\ H_2 \end{cases}$$

Amid der Sulfobenzaminsäure — Sulfobenzamid.

Das Amid wurde analysirt.

0,452 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 110° 0,038 Grm. Wasser.

0,1802 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,2797 Grm. Kohlensäure und 0,0648 Grm. Wasser.

0,215 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,03032 Grm. Stickstoff.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_6N_2S_2O_6 + 2$ aq.		Gefunden
Krystallwasser	8,2	8,4

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_6N_2S_2O_6$		Gefunden
C	42,0	42,3
H	4,0	4,0
N	14,0	14,1.

Wird die Sulfobenzaminsäure mit $1^1/_2$ Aeq. Phosphorchlorid destillirt, so ist die im Destillat aufser Oxychlorid in vorwiegender Menge auftretende Verbindung gechlortes Cyanphenyl; die Entstehung desselben zeigt die folgende Gleichung:

$$C_{14}H_6NS_2O_6, Cl = C_{14}H_4ClN + S_2O_4 + 2\,HO.$$

Chlorür der Sulfobenzaminsäure — Gechlortes Cyanphenyl.

Neben dem gechlorten Cyanphenyl sind in geringer und sehr wechselnder Menge im Destillate noch das Chlorür der Chlorbenzoësäure und das Chlorür einer leichtlöslichen Säure,

welche mit der Sulfobenzaminsäure isomerisch zu sein scheint. Zur Trennung dieser Producte wird das Destillat mit Kalilauge vermischt und destillirt, bis keine Oeltropfen (noch unzersetzte Chlorüre) mehr zu bemerken sind; das gechlorte Cyanphenyl verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, Salzsäure fällt aus dem Rückstande in der Retorte Chlorbenzoësäure, die man abfiltrirt, das Filtrat darauf im Wasserbade zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol auszieht; die mit der Sulfobenzaminsäure isomerische Säure löst sich im Weingeist, Chlorkalium bleibt ungelöst.

Gechlortes Cyanphenyl. Die Eigenschaften sind schon oben beschrieben.

Chlorbenzoësäure. Aus kochendem Wasser krystallisirte sie in feinen glänzenden Nadeln.

0,197 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,39 Grm. Kohlensäure und 0,059 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_5ClO_4$	Gefunden
C	53,5	54,0
H	3,2	3,3.

Die Lösung der Säure in Ammoniak gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der bei 120° getrocknet wurde. 0,429 Grm. lieferten 0,229 Grm. Chlorsilber = 40,0 pC. Silber; der für $C_{14}H_4AgClO_4$ berechnete Silbergehalt beträgt 40,9 pC.

Säure, wahrscheinlich isomerisch mit der Sulfobenzaminsäure. Beim Verdunsten ihrer Lösung in absolutem Weingeist bleibt sie syrupförmig zurück, erstarrt jedoch bei längerem Stehen über Schwefelsäure zu einer warzig-krystallinischen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Masse.

Das *Barytsalz*, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt und Wasser dargestellt, ist leicht löslich und krystallisirt in kleinen concentrisch vereinigten Nadeln.

0,544 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,207 Grm. schwefelsauren Baryt = 22,3 pC. Baryum. Die Formel für den sulfobenzaminsauren Baryt $C_{14}H_6BaNS_2O_6 + 4$ aq. verlangt ebenfalls 22,3 pC. Baryum.

Das *Bleisalz* ist leicht löslich und krystallisirt schwierig.

Das *Silbersalz* wurde durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit Silberoxyd erhalten; es schied sich aus der sehr weit eingedampften Lösung in braunen, ziemlich harten krystallinischen Krusten ab.

1) 0,537 Grm. lieferten 0,244 Grm. Chlorsilber.

2) 0,655 „ „ 0,305 „ „

Der Procentgehalt an Silber ist nach 1) 34,2, nach 2) 34,9, nach der Formel $C_{14}H_6AgNS_2O_6$ sollte er 35,0 sein.

Die Analysen des Barytsalzes und Silbersalzes sprechen sehr zu Gunsten der Ansicht, dafs die leicht lösliche Säure isomerisch mit der Sulfobenzaminsäure ist; wir halten diesen Punkt noch nicht für ganz festgestellt, mufsten aber eine weitere Untersuchung aufgeben, weil das Chlorür, woraus die Säure erhalten wird, nur in sehr geringer Menge bei der Destillation der Sulfobenzaminsäure mit Phosphorchlorid auftritt.

Das Chlorür derselben Säure scheint auch zu entstehen, wenn gleiche Aeq. Phosphorchlorid und Sulfobenzaminsäure mit einander nur erhitzt, nicht destillirt werden; zugleich verwandelt sich bei dieser Operation ein Theil der Sulfobenzaminsäure in eine amorphe, unlösliche Modification.

Man erhitzt gleiche Aeq. Sulfobenzaminsäure und Phosphorchlorid in einer Retorte; es verflüchtigen sich Phosphoroxychlorid und unzersetztes Chlorid und in der Retorte bleibt eine gelbe blasige Masse, welcher Aether das eben besprochene Chlorür entzieht, während er amorphe Sulfobenzaminsäure als weifse pulverige Masse zurückläfst. — Der Aether setzt beim Verdampfen das Chlorür als zähe, terpentinartige Masse ab, die zur Analyse nicht geeignet war und defshalb mit

Wasser im zugeschmolzenen Rohr lange auf 100° erhitzt wurde; sobald das Chlorür vollständig verschwunden war, wurde der Inhalt des Rohrs im Wasserbade zur Trockne gebracht und eine leicht lösliche, warzig-krystallinische Masse erhalten. Zur vollständigen Reinigung kochten wir die wässerige Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd, liefsen das Bleisalz krystallisiren und behandelten die Lösung dieser Krystalle mit Schwefelwasserstoff; aus der vom Schwefelblei filtrirten, sehr weit eingedampften Flüssigkeit krystallisirte die Säure in kleinen Nadeln. Nach dem Trocknen bei 100° wurden sie analysirt.

0,301 Grm. lieferten 0,452 Grm. Kohlensäure und 0,101 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_7NS_2O_8$	Gefunden
C	41,7	40,9
H	3,5	3,7.

Das *Bleisalz* setzt sich aus der ziemlich concentrirten Lösung in concentrisch vereinigten Prismen ab.

1) 0,472 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 180° 0,040 Grm. Wasser.

2) 0,432 Grm. bei 180° getrocknet lieferten 0,308 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

3) 0,779 Grm. bei 180° getrocknet lieferten 0,557 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_6PbNS_2O_8$, $PbHO_2 + 4$ aq.	Gefunden 1.
Krystallwasser	8,4	8,5

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_6PbNS_2O_8$, $PbHO_2$	Gefunden 2.	3.
Blei	48,9	48,8	48,9.

Das *Silbersalz* wurde durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit Silberoxyd bereitet; es scheidet sich aus dem weit eingedampften Filtrat in Krystallrinden ab, die nach

dem Trocknen über Schwefelsäure bei 120° kein Wasser verlieren.

0,882 Grm. lieferten 0,411 Grm. Chlorsilber, entsprechend 34,9 pC. Silber; der für das sulfobenzaminsaure Silberoxyd berechnete Silbergehalt beträgt 35,0 pC.

Amorphe Sulfobenzaminsäure. — Unter dem Mikroscop erscheint sie in Form kleiner Kügelchen, an denen nichts Krystallinisches zu entdecken ist; in Wasser, Weingeist und Aether ist sie selbst bei anhaltendem Kochen unlöslich, wird sie jedoch mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr anhaltend auf 170 bis 180° erhitzt, so verwandelt sie sich in gewöhnlich krystallisirte Sulfobenzaminsäure.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure lieferten 0,3355 Grm. der amorphen Säure 0,5045 Grm. Kohlensäure und 0,105 Grm. Wasser.

	Berechnet für die Formel $C_{14}H_7NS_2O_6$	Gefunden
C	41,7	41,4
H	3,5	3,4.

Die amorphe Sulfobenzaminsäure löst sich leicht unter Aufbrausen in kohlensauren Alkalien und wird durch Säuren wieder im amorphen Zustande aus diesen Lösungen gefällt; zuweilen ist der Niederschlag so schleimig, dafs er sich nur schwierig auf dem Filter auswaschen läfst. — Das *Barytsalz*, durch Kochen der amorphen Säure mit kohlensaurem Baryt und Wasser dargestellt, ist leicht löslich in Wasser und trocknet über Schwefelsäure zu einer glasglänzenden, spröden, nicht im mindesten krystallinischen Masse ein, die mit heifsem Wasser übergossen erst weich und klebrig wird und sich dann löst. Weingeist fällt das Salz aus der wässerigen Lösung, der Niederschlag erscheint unter dem Mikroscop amorph.

0,451 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Barytsalzes verloren bei 200° 0,046 Grm. Wasser; 0,404 Grm. bei 200° getrocknet lieferten 0,166 Grm. schwefelsauren Baryt. Das Salz enthält also 10,2 pC. Krystallwasser und nach dem Trocknen 24,0 pC. Baryum, welche Zahlen denen für die Formel $C_{14}H_6BaNS_2O_6 + 4$ aq. berechneten (11,8 pC. Wasser und 25,3 pC. Baryum) nahe kommen.

Die amorphe Sulfobenzaminsäure entsteht jedesmal, wie wir uns überzeugt haben, wenn die krystallisirte Säure mit nicht mehr als 1 Aeq. Phosphorchlorid erhitzt wird; die amorphe Säure rein zu erhalten ist nicht schwierig, es genügt dazu anhaltendes Ausziehen des Retortenrückstandes mit heifsem Aether und Weingeist. Die Salze sind dagegen, so weit unsere Versuche reichen, nicht krystallisirt zu erhalten, wefshalb wir die genauere Untersuchung derselben unterliefsen.

Wir unterwarfen Sulfobenzaminsäure der Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids in der Weise, dafs auf die in einem Kolben befindliche trockene Sulfobenzaminsäure die Dämpfe des Anhydrids geleitet wurden. Eine Reaction tritt sehr langsam ein; es bildet sich eine braune, zähe Masse, die viel unveränderte Sulfobenzaminsäure umhüllt hält. Beim Vermischen mit Wasser entsteht eine klare Lösung, welche mit kohlensaurem Bleioxyd gekocht und heifs filtrirt wurde. Das *Bleisalz* krystallisirte aus der eingedampften Flüssigkeit beim Erkalten in warzenförmig gruppirten harten Krystallen, die selbst in heifsem Wasser ziemlich schwierig löslich waren. Die Analyse lieferte Zahlen, welche auf die Zusammensetzung des sulfobenzoësauren Bleioxyds passen.

1) 1,019 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 160° 0,083 Grm. Wasser.

2) 0,936 Grm. bei 160° getrocknet lieferten 0,687 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

3) 0,4945 Grm. nur über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,3495 Grm. Kohlensäure und 0,0875 Grm. Wasser. Beim Glühen mit Natronkalk wurde kein Stickstoff gefunden.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_4Pb_2S_2O_{10} + 4$ aq.	Gefunden
Krystallwasser	8,1	8,1
C	18,9	19,3
H	1,8	1,9.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_4Pb_2S_2O_{10}$	Gefunden
Blei	50,4	50,2.

Das *saure Barytsalz* krystallisirte in leichten blätterigen Krystallen, welche leicht in heifsem, weniger in kaltem Wasser löslich waren.

1) 0,986 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 150° 0,097 Grm. Wasser; bei 200° verloren sie nichts mehr am Gewicht.

2) 0,884 Grm. bei 200° getrocknet lieferten 0,383 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_5BaS_2O_{10} + 3$ aq.	Gefunden
Krystallwasser	9,1	9,8

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_5BaS_2O_{10}$	Gefunden
Baryum	25,3	25,4.

Diese Analysen beweisen die Identität oder wenigstens Isomerie der aus Sulfobenzaminsäure und Schwefelsäureanhydrid und nachherigem Zusatz von Wasser entstehenden Säure mit der Sulfobenzoësäure. Man kann die Bildung so erklären, dafs die zuerst entstehende braune zähe Masse zusammengesetzt ist:

$$\underset{\text{Sulfobenzaminsäure}}{C_{14}H_7NS_2O_8} + S_2O_6 = C_{14}H_7NS_4O_{14},$$

welche sich dann aber mit Wasser zerlegt in Sulfobenzoësäure und saures schwefelsaures Ammoniak:

$$C_{14}H_7NS_4O_{14} + 4\,HO = C_{14}H_6S_2O_{10} + S_2H(NH_4)O_8.$$

Schon oben (S. 37) wurde bemerkt, dafs die Sulfobenzaminsäure einige Zeit im Schmelzen erhalten sich in eine braune Masse verwandelt, die beim Erkalten zerfliefslich und krystallinisch ist. Wir haben dieses Product noch schliefslich untersucht, ohne aber bestimmten Aufschlufs über seine Natur zu erhalten.

Es wurde in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Bleioxyd gekocht; aus der heifs filtrirten Lösung setzten sich beim Erkalten kleine, schwach sauer reagirende Krystalle des Bleisalzes ab, welche wieder gelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurden; die vom Schwefelblei filtrirte wässerige Lösung hinterliefs beim Verdunsten im Wasserbade die Säure als Syrup, der nach einiger Zeit zu einer warzigen Krystallmasse erstarrte.

Das *Silbersalz*, durch Kochen der wässerigen Lösung mit Silberoxyd dargestellt, setzte sich beim Erkalten in etwas bräunlich gefärbten, ziemlich grofsen, concentrisch gruppirten Blättchen ab.

1) 1,013 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 120° 0,043 Grm. Wasser.

2) 0,97 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,656 Grm. Chlorsilber.

3) 0,5385 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,3855 Grm. Kohlensäure und 0,071 Grm. Wasser.

Beim Glühen mit Natronkalk wurde kein Stickstoff gefunden.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_4Ag_2S_2O_{10} + 2$ aq.	Gefunden
Krystallwasser	4,3	4,2
C	19,3	19,5
H	1,4	1,4.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_4Ag_2S_2O_{10}$	Gefunden
Silber	51,9	50,7.

Aus der Mutterlauge dieses Salzes setzten sich kleine warzige Krystalle ab, welche *saures sulfobenzoësaures Silberoxyd* waren. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure verloren sie bei 130° kein Wasser.

0,836 Grm. lieferten 0,382 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet für die Formel $C_{14}H_5AgS_2O_{10}$	Gefunden
Silber	34,0	34,3.

Die Zersetzung der Sulfobenzaminsäure beim Schmelzen kann darin bestehen, dafs sie sich in Sulfobenzaminsäureanhydrid und Ammoniak umsetzt:

$$C_{14}H_7NS_2O_8 = C_{14}H_4S_2O_8 + NH_3.$$

Beim Uebergiefsen mit Kali entwickelt die geschmolzene Substanz in der That auch Ammoniak. Beim Lösen in Wasser geht das Anhydrid in Sulfobenzoësäure über, deren Salze beim Sättigen mit Basen gefunden wurden.

Phosphorchlorid wirkt auf die geschmolzene Sulfobenzaminsäure erst in der Wärme ein. Erhitzt man 1 Aeq. mit 2 Aeq. PCl_5 nur so stark, dafs der gröfste Theil des Oxychlorids überdestillirt, so bleibt ein Rückstand in der Retorte, welcher bei Zersetzung mit kochendem Wasser Sulfobenzoësäure liefert. — Die wässerige Lösung der Sulfobenzoësäure wurde, um alle Salzsäure zu entfernen, im Wasserbade verdunstet und aus der zurückbleibenden, leicht löslichen, warzig krystallinischen Säure das *saure Baryzsalz* dargestellt; es krystallisirte in concentrisch vereinigten Blättchen.

1) 0,42 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 180° 0,045 Grm. Wasser.

2) 0,373 Grm. bei 180° getrocknet lieferten 0,161 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet für die Formel $C_{14}H_6BaS_2O_{10} + 4$ aq.	Gefunden
Krystallwasser	9,1	10,7

	Berechnet für die Formel $C_{14}H_5BaS_2O_{10}$	Gefunden
Baryum	25,3	25,2.

Das in der Retorte bleibende, aus Phosphorchlorid und erhitzter Sulfobenzaminsäure gebildete Chlorür wurde ferner mit Ammoniak übergossen, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit kaltem Wasser vom Salmiak befreit und die darin unlösliche Masse aus heifsem Wasser umkrystallisirt.

1) 0,477 Grm. der nadelförmigen Krystalle lieferten nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 110° 0,042 Grm. Wasser.

2) 0,2202 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,3352 Grm. Kohlensäure und 0,0835 Grm. Wasser.

3) 0,208 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,0294 Grm. Stickstoff.

Die hieraus berechnete procentische Zusammensetzung stimmt mit der des Sulfobenzamids überein.

	Berechnet für die Formel $C_{14}H_8N_2S_2O_8 + 2$ aq.	Gefunden
Krystallwasser	8,2	8,8

	Berechnet für die Formel $C_{14}H_8N_2S_2O_8$	Gefunden
C	42,0	41,2
H	4,0	4,2
N	14,0	14,1.

Diese Reactionen deuten darauf, dafs der Rückstand in der Retorte aus Sulfobenzoylchlorür besteht, was sich sehr gut nach der obigen Annahme, dafs nämlich Sulfobenzamin-

säure beim Schmelzen in Sulfobenzoësäureanhydrid übergehe, vereinigen läfst; von den angewandten 2 PCl_5 träte dann nur 1 Aeq. in Wirksamkeit:

$$C_{14}H_4S_2O_6 + PCl_5 = C_{14}H_4S_2O_6, Cl_2 + PCl_3O_2.$$

Aber bei der Destillation der erhitzten Sulfobenzaminsäure mit 2 Aeq. PCl_5 geht eine Flüssigkeit über, in der allerdings das Chlorür der Chlorbenzoësäure nachzuweisen ist, — das nach unseren früheren Untersuchungen bei der Destillation des Sulfobenzoylchlorürs entsteht —, hauptsächlich aber ein anderes Chlorür, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C_{14}H_2S_2O_4$, Cl_2, enthält. Dieses geht aus dem Verhalten des Destillats gegen Ammoniak hervor, welches die Entstehung des schon vorhin beschriebenen Amids $C_{14}H_6N_2S_2O_4$ $\left(N_2\left\{\begin{matrix}C_{14}H_2S_2O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.\right)$ veranlafst:

$$C_{14}H_2S_2O_4, Cl_2 + 2\,NH_3 = C_{14}H_6N_2S_2O_4 + 2\,HCl.$$

Wird das Destillat mit kochendem Wasser zersetzt, so entsteht Sulfobenzoësäure:

$$C_{14}H_2S_2O_4, Cl_2 + 6\,HO = C_{14}H_6S_2O_{10} + 2\,HCl.$$

Die Bildung des gedachten Chlorürs aus dem Sulfobenzoësäureanhydrid würde nach folgender Gleichung geschehen:

$$C_{14}H_4S_2O_6 + 2\,PCl_5 = C_{14}H_2S_2O_4, Cl_2 + 2\,PCl_3O_2 + 2\,HCl.$$

Zur Untersuchung des Destillats zersetzten wir das beigemengte Oxychlorid durch Waschen mit Wasser und erhitzten das ungelöst bleibende ölige Chlorür längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren mit Wasser auf 100°. Es setzten sich schwer lösliche Krystalle der *Chlorbenzoësäure* ab; von dem daraus bereiteten Silbersalz lieferten 0,804 Grm. 0,44 Grm. Chlorsilber, entsprechend 41,0 pC. Silber; chlorbenzoësaures Silberoxyd enthält 40,9 pC. Silber.

Die von der Chlorbenzoësäure filtrirte wässerige Lösung wurde im Wasserbade verdunstet, wobei ein syrupartiger, bald krystallinisch erstarrender Rückstand blieb; aus diesem wurde das saure Barytsalz dargestellt, welches in kleinen Blättchen krystallisirt.

1) 0,561 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 150° 0,054 Grm. Wasser; bei 200° nahmen sie nicht mehr am Gewichte ab.

2) 0,506 Grm. bei 200° getrocknet lieferten 0,215 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 0,4567 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,4715 Grm. Kohlensäure und 0,147 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_5BaS_2O_{10} + 3$ aq.	Gefunden
Krystallwasser	9,1	9,6
C	28,3	28,1
H	2,7	3,5.

	Berechnet für die Formel $C_{14}H_5BaS_2O_{10}$	Gefunden
Baryum	25,3	24,9.

Ein anderer Theil des mit Wasser vom Oxychlorid befreiten Destillats wurde mit concentrirtem wässerigem Ammoniak übergossen, welches es nach einiger Zeit in einen Krystallbrei verwandelte. Dieser wurde aus heifsem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und schofs daraus in concentrisch vereinigten Prismen an.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure verloren sie bei 110° kein Wasser, auch waren sie frei von Chlor.

1) 0,313 Grm. lieferten 0,529 Grm. Kohlensäure und 0,093 Grm. Wasser.

2) 0,2415 Grm. lieferten 0,406 Grm. Kohlensäure und 0,0755 Grm. Wasser.

3) 0,226 Grm. lieferten 0,354 Grm. Stickstoff.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_6N_2S_2O_4$		Gefunden 1.	2.	3.
C	84	46,1	46,1	45,8	—
H	6	3,3	3,3	3,4	—
N	28	15,3	—	—	15,6
S	32	17,5			
O	32	17,8			
	182	100,0.			

Ueber das Silicium-Mangan;

von *F. Wöhler*.

Prof. Brunner hat bekanntlich die interessante Beobachtung gemacht*), dafs das aus der Fluor- oder Chlorverbindung durch Natrium reducirte Mangan ganz andere Eigenschaften besitzt, als das aus einem Oxyd durch Kohle reducirte. Es hat eine grofse Härte, nimmt eine eben so ausgezeichnete Politur an wie Stahl und behält seinen Glanz an der Luft unverändert, während bekanntlich das auf gewöhnliche Weise reducirte Metall an der Luft sehr bald zu pulverigem Oxyd zerfällt und schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser zersetzt. Ganz besonders auffallend ist auch der niedrigere Schmelzpunkt des durch Natrium reducirten Metalls, der nicht höher als der von gewöhnlichem Roheisen zu sein scheint.

Der Güte des Herrn Prof. Brunner verdankte ich einen sehr schönen Regulus von diesem Mangan und noch einzelne

*) Pogg. Ann. CI, 264. Eine spätere ausführlichere Mittheilung in Dingler's polytechn. Journal, October 1857.

Fragmente, mit denen ich einige Versuche vornahm. Bei der Auflösung in Salzsäure hinterliefsen sie eine weifse, leichte, häutige Substanz, die ich, eben erst mit den Untersuchungen über das Siliciumoxyd beschäftigt gewesen, leicht für Siliciumoxyd erkennen konnte. Sie besafs die charakteristischen Eigenschaften desselben, von caustischem Kali und von Flufssäure wurde sie unter schäumender Wasserstoffgas-Entwickelung aufgelöst, und beim Erhitzen an der Luft verglimmte sie zu Kieselsäure *). Es wurde also hierdurch wahrscheinlich, dafs die abweichenden Eigenschaften des so dargestellten Mangans durch einen Gehalt an Silicium bedingt würden, herrührend von der Einwirkung namentlich der angewandten Fluorverbindung auf die Substanz der Schmelzgefäfse.

Prof. Brunner fand meine Beobachtungen vollkommen bestätigt. Mir schien seine Entdeckung dadurch nur an Interesse zu gewinnen, ich unternahm daher sogleich verschiedene Versuche, um ein an Silicium reicheres Mangan und wo möglich eine nach bestimmten Aequivalentverhältnissen zusammengesetzte Verbindung zu erhalten.

Diese Versuche geschahen in einem gut ziehenden Windofen ungefähr bei einer Temperatur, bei der Roheisen schmilzt, und mit Anwendung von hessischen Tiegeln.

Zuerst wurde ein Gemenge von ungefähr gleichen Theilen Fluormangan, Wasserglas, Kryolith und Natrium genommen, fest gedrückt in den vorher ausgetrockneten Tiegel

*) Bei der Bd. XCVII, 266 beschriebenen Darstellung des Siliciums beobachtet man stets die damals unerklärliche Erscheinung, dafs wenn man das durch Salzsäure von allem Aluminium befreite Silicium zur vollständigen Reinigung mit Flufssäure übergiefst, momentan wieder eine starke Wasserstoffgas-Entwickelung eintritt. Diefs rührt von Siliciumoxyd her, gebildet aus dem mit dem Aluminium chemisch verbunden gewesenen Antheil Silicium.

und mit einer Schicht eines Gemenges von Chlorkalium und Chlornatrium bedeckt. Nachdem die Reduction unter starkem Geräusch erfolgt war, wurde das Feuer verstärkt. Es wurde ein einziger, wohl geflossener Regulus erhalten, sehr hart und spröde, im Bruch mit Anzeichen von blätterig-krystallinischem Gefüge, jedoch ohne sichtbar ausgeschiedenes freies Silicium, wie man stets bei Anwendung von Aluminium beobachtet.

Von Salzsäure wurde dieses Mangan viel weniger heftig angegriffen, als das von Brunner erhaltene, weil sich jedes Stückchen bald mit einer graulichen Rinde von Siliciumoxyd umgab, das zur Vollendung der Auflösung öfters abgerieben oder durch Kalilauge weggenommen werden mufste. So gebildet ist das Siliciumoxyd viel dichter, als das aus an Silicium ärmerem Mangan oder aus Siliciumchlorür entstandene. Die mikroscopische Betrachtung zeigte indessen, dafs es nicht krystallinisch ist.

Da es wahrscheinlich war, dafs das bei der Auflösung dieses Mangans sich entwickelnde Wasserstoffgas, obgleich es sich an der Luft nicht von selbst entzündete, Siliciumwasserstoffgas enthalte, wurde das Gas, nachdem es durch ein Chlorcalciumrohr getrocknet war, durch ein enges, an einer Stelle zum Glühen erhitztes Glasrohr geleitet. Schon nach Verlauf von 10 Minuten hatte sich ein schöner brauner Spiegel von amorphem Sicilium gebildet, zum Beweise, dafs sich bei der Auflösung des Siliciummangans in Salzsäure, gleich wie mit dem siliciumhaltigen Aluminium, eine kleine Menge Siliciumwasserstoffgas bildet.

Von Flufssäure wird dieses Siliciummangan unter heftiger Entwickelung eines übelriechenden Wasserstoffgases vollständig aufgelöst.

Nach einer von Herrn Küpke mit 1,076 Grm. ausge-

führten Analyse, wobei das Silicium als Kieselsäure erhalten und gewogen wurde, enthielt dieses Metall 11,7 pC. Silicium.

Ein anderer Versuch wurde mit einem Gemenge von geschmolzenem Natrium-Manganchlorür, Flufsspath, Wasserglas und Natrium gemacht. Es wurde wiederum ein wohlgeflossener, sehr spröder Regulus erhalten, der einige kleine Blasenräume enthielt, die mit stahlfarbenen prismatischen Krystallen ausgekleidet waren. Dieses Siliciummangan enthielt nach Herrn Küpke's Analyse 13 pC. Silicium, was nahe dem Aequivalentverhältnifs Mn^5Si entspricht, wonach es 13,37 pC. Silicium enthalten müfste.

Ein dritter Versuch geschah mit einem Gemenge von geschmolzenem Manganchlorür, Flufsspath, Fluorkieselkalium und Natrium. Der erhaltene Regulus war fast silberweifs, sehr spröde und von muschligem, stark glänzendem Bruch. Die beiden letzteren Eigenschaften rühren vielleicht von dem Umstand her, dafs er nicht langsam abkühlen gelassen wurde. Dieses Metall enthielt nur 6,48 pC. Silicium.

Bei zwei Versuchen, die in ziemlich grofsem Mafsstabe mit Anwendung von Natrium-Manganchlorür, Fluorkieselkalium und Natrium *ohne* Flufsspath und bei stärkerem und anhaltenderem Feuer vorgenommen wurden, wurde keine Spur Metall erhalten, obgleich aus dem anfangs eintretenden heftigen Geräusch auf eine statt gefundene Reduction geschlossen werden konnte. Es sieht demnach fast aus, als ob in diesem Falle das anfänglich reducirte Mangan bei der höheren Temperatur umgekehrt wieder das Natrium aus dem Chlornatrium reducirt hätte, während es nicht fähig wäre, das bei Anwendung von Fluormangan entstehende Fluornatrium zu zersetzen.

Bei einem letzten Versuche wurde ein Gemenge von Manganchlorür, Natrium, feinem Quarzsand und Kryolith genommen, die beiden letzteren im Verhältnifs von 22 : 26 (in

Aequivalenten = 4 : 1). Der Regulus zeigte Andeutungen von blätterigem Gefüge und hatte einen Schein in's Speisgelbe. Er enthielt 11,37 pC. Silicium.

In dem nach seinem Verfahren, ohne Zusatz einer Kieselverbindung dargestellten Mangan fand Prof. Brunner, wie er mir mittheilte, den Siliciumgehalt in 12 verschiedenen Proben variirend zwischend 0,6 und 6,4 pC. Auch er suchte den Siliciumgehalt durch Zusatz von Fluorkieselkalium oder auch Kieselsäure zu vermehren und erhielt so ein Metall mit fast 10 pC. Silicium *). Besonders aber suchte er andererseits die Frage zu beantworten, ob das Silicium die Ursache der abweichenden Eigenschaften des nach seiner Methode dargestellten Mangans sei, oder ob es nur ein zufälliger Bestandtheil und ohne Einfluss auf diese Eigenschaften sei. Die Entscheidung dieser Frage blieb natürlich sehr schwierig, da die Versuche in gewöhnlichen Thontiegeln vorgenommen werden mussten. Dennoch gelang es ihm, den Siliciumgehalt bis auf ungefähr $^1/_{10}$ pC. zu verringern, dadurch, dass er das siliciumhaltige Mangan als gröbliches Pulver mit Kochsalz, dem 1 pC. chlorsaures Kali zugesetzt worden war, bei etwa nur 10 Minuten lang dauernder Weissglühhitze zusammenschmolz. Er bemerkt dabei: „Hiermit wird man sich einstweilen begnügen müssen, bis man Tiegel hat, die kein Silicium abgeben können. Im Uebrigen habe ich nicht bemerkt, dass die Eigenschaften des Mangans durch diese Beimischung (wenigstens in den beobachteten Grenzen) wesentlich abgeändert würden. Farbe, Schmelzbarkeit, Härte und Glanz blieben bei den verschiedenen Proben so ziemlich dieselben".

Entweder ist also das aus dem Oxyd durch Kohle reducirte Metall nicht rein und verdankt seine Schwerschmelzbarkeit und leichte Oxydirbarkeit einer fremden Beimischung, oder

*) Pogg. Ann. CIII, 139.

dieses ist wirklich das reine Metall, und es ist ein so äußerst ordentlich kleiner Gehalt von Silicium hinreichend, um so wesentlich die Eigenschaften eines Metalls zu verändern. Dieß wäre wunderbar genug, indessen bin ich doch geneigt, dieß letztere anzunehmen, zumal man bei dem Eisen in seinen verschiedenen Zuständen als Stabeisen, Stahl und Roheisen bereits etwas ganz Aehnliches kennt.

Ueber die Oxydation des Leucins und einiger Glieder der der Säurereihe $C_nH_nO_4$ durch übermangansaures Kali;

von Dr. *C. Neubauer*.

Nachdem von Frerichs, Virchow und Städeler die so außerordentliche Verbreitung des Leucins im Thierorganismus nachgewiesen ist, hat dieser Körper, der so lange nur als Zersetzungsproduct der Proteïnkörper u. s. w. ein Interesse hatte, für die physiologische Chemie eine besondere, nicht unbedeutende Wichtigkeit erlangt. Allein trotz der weiten Verbreitung des Leucins in der Milz, Pancreas u. s. w. sehen wir dasselbe nicht normal unter den Excretionsstoffen des Organismus, namentlich nicht im Harn auftreten, so daß es also ohne Zweifel im Organismus eine weitere Zersetzung erleidet. Bei gewissen Störungen der Gesundheit, Typhus, acuter Leberatrophie, Rückenmarksleiden u. s. w. beobachteten Städeler, Virchow und Valentiner diesen interessanten Körper neben Tyrosin im Harn, und zwar einmal in solcher Menge, daß das Tyrosin sich als Sediment absetzte und durch weiteres Eindampfen des

Harns eine zu mehreren Elementaranalysen ausreichende Menge erhalten wurde. Harnstoff enthielt dieser Harn merkwürdiger Weise gar nicht, dagegen wurde neben dem Leucin eine bedeutende Menge eines braunen Extractes gefunden, das in Ansehen und Geruch vollkommen der Masse ähnlich war, die man bei der Darstellung des Leucins und Tyrosins aus Proteïnstoffen, Horn u. s. w. in reichlicher Menge erhält. Das vollkommene Fehlen des Harnstoffs, das Auftreten dieser extractartigen Materie führten Städeler und Frerichs auf den Gedanken, ob nicht dieselbe unter normalen Verhältnissen im Organismus zur Erzeugung von Harnstoff verwendet werde? — Alle diese Thatsachen veranlafsten mich zu der Frage: was wird aus dem Leucin bei weiter gehender Oxydation, und um mich den Verhältnissen des Organismus möglichst zu nähern, wählte ich zu diesen Versuchen die Einwirkung des übermangansauren Kali's in alkalischer Lösung. Meine Arbeit über die Zersetzung der Harnsäure, Kerner's Arbeit über die Zersetzung des Guanins durch genanntes Oxydationsmittel haben zur Genüge dargethan, dafs in Fällen, wo es sich um eine Prüfung der oxydirenden Wirkungen des Organismus handelt, das übermangansaure Kali allen anderen Oxydationsmitteln, gerade weil die Reaction in alkalischer Lösung verläuft und weil man die mehr oder weniger energische Einwirkung ganz in der Hand hat, bei weitem vorzuziehen ist.

4 Grm. reines, aus Wasser krystallisirtes, vollkommen weifses Leucin wurde in Wasser unter Zusatz weniger Tropfen Kalilauge gelöst und darauf mit übermangansaurem Kali in concentrirter Lösung allmälig versetzt. Schon in der Kälte beginnt die Einwirkung und nach gelindem Erwärmen im Wasserbade wird die Flüssigkeit in kurzer Zeit vollkommen farblos, während sich viel Mangan ausscheidet. Unter gleichzeitigem gelindem Erwärmen im Wasserbade wurde darauf mit dem Zusatz des übermangansauren Kali's so lange

fortgefahren, bis auch nach längerer Zeit in einer Temperatur von 60 bis 80° C. die Flüssigkeit eine schwach röthliche Farbe behielt. — Die Einwirkung des KaO, Mn^2O^7 auf Leucin hatte zunächst eine ziemlich starke Ammoniakentwickelung zur Folge, welches nicht allein durch den Geruch, sondern auch durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen wurde. Allein der Geruch war keineswegs durchaus rein der des Ammoniaks, sondern hatte eine entschiedene Beimischung, so dafs möglicherweise nicht allein Ammoniak, sondern vielleicht auch Spuren anderer Basen, Amylamin, welches ja bei der trockenen Destillation des Leucins in Menge auftritt, bei der Zersetzung mit KaO, Mn^2O^7 mit gebildet werden. Ich habe vor der Hand diesen Punkt nicht weiter untersucht.

Die vom ausgeschiedenen Mangan abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure genau neutralisirt, wobei sich ziemlich viel Kohlensäure entwickelte, und darauf im Wasserbade verdunstet. Die trockene Salzmasse wurde mit Alkohol ausgezogen, dieser wieder verdampft, und man blieb ein syrupartiger, wenig Neigung zur Krystallisation zeigender Rückstand, in welchem sich keine Spur möglicherweise gebildeten Harnstoffs auffinden liefs, der aber mit Schwefelsäure versetzt den intensiven Geruch nach flüchtigen Fettsäuren stark hervortreten liefs. Der ganze Rückstand wurde darauf in einer kleinen Retorte mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, das stark saure Destillat mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die klare Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es zeigten sich nach längerer Zeit Krystalldrusen, deren Menge jedoch zu gering war, um sie durch weiteres Umkrystallisiren zu reinigen. Auf Wasser geworfen löste sich das Barytsalz unter kreisender Bewegung.

0,178 Grm. gaben 0,1260 Grm. BaO, SO^3; daraus berechnet sich 46,4 pC. Baryt, während der baldriansaure Baryt 45,2 pC. und der buttersaure Baryt 49,2 pC. Baryt verlangt. —

Die bei der Einwirkung des KO, Mn^2O^7 auf Leucin sich gebildet habende fette Säure war demnach bei weitem zum gröfsten Theil wohl Valeriansäure. Ob neben dieser auch noch andere fette Säuren vorhanden waren, liefs sich wegen Mangel an Material nicht nachweisen, obgleich der höhere Barytgehalt der erhaltenen Krystalle zweifelsohne darauf hindeutete. Ich suchte daher auf einem anderen Wege die Möglichkeit dieser Annahme nachzuweisen, indem ich nämlich die Einwirkung des $KOMn^2O^7$ auf Valeriansäure untersuchte, wovon ich unten das Weitere mittheilen werde.

Die mit Alkohol von den Salzen der fetten Säuren befreite Salzmasse wurde mit kaltem Wasser übergossen, worin sie sich zum Theil löste und nur schwefelsaures Kali zurückblieb. Die filtrirte Flüssigkeit gab nach hinlänglichem Verdünnen unter Zusatz von Essigsäure, mit Chlorcalcium eine erhebliche Menge eines weifsen Niederschlags, der sich durch alle Reactionen und selbst unter dem Mikroscop an einzelnen wohl ausgebildeten Krystallen als oxalsaurer Kalk zu erkennen gab. Weitere Zersetzungsproducte konnten von mir durch die Einwirkung des $KOMn^2O^7$ auf Leucin nicht nachgewiesen werden. Ein zweiter Versuch, wozu ebenfalls 4 Grm. Leucin genommen wurden, gab dieselben Resultate; die Oxalsäure wurde diefsmal mit Bleizucker gefällt und aus dem oxalsauren Bleioxyd durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die Oxalsäure in Krystallen dargestellt.

Die einfachste Zersetzung des Leucins liefert demnach wohl hauptsächlich Ammoniak, Oxalsäure und Valeriansäure. Etwaige niedriger stehende Glieder der Fettsäurereihe, so wie die Kohlensäure müssen wohl als weitere Zersetzungsproducte der Valeriansäure angesehen werden.

Oxydation der Valeriansäure durch $HOMn^2O^7$. — Reine, aus Fuselöl bereitete ölige Valeriansäure wurde mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt, darauf mit Wasser

verdünnt, im Wasserbade erwärmt und so lange KaO, Mn^2O^7 zugesetzt, als noch eine merkliche Einwirkung wahrzunehmen war. Die Zersetzung der Valeriansäure beginnt ziemlich schnell und verläuft am besten, wenn man von Zeit zu Zeit einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zusetzt, doch so, dafs die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Sobald die Einwirkung vollendet war, wurde die klare Flüssigkeit abfiltrirt, mit Schwefelsäure genau neutralisirt, wobei sich sehr viel Kohlensäure entwickelte, und darauf zur Trockne verdunstet. Alkohol nahm aus dem trockenen Rückstande eine nicht unerhebliche Menge Salz auf und liefs diese nach dem Verdampfen in der Form eines wenig Neigung zur Krystallisation zeigenden Rückstandes zurück. Durch Destillation mit Schwefelsäure wurden darauf die flüchtigen Säuren gewonnen. Das stark saure Destillat lieferte mit kohlensaurem Natron gesättigt und zum Syrup abgeraucht nach einigen Tagen einzelne ziemlich grofse helle Krystalle, die bei näherer Prüfung als essigsaures Natron erkannt wurden. Aus der Mutterlauge wurden durch Destillation mit Schwefelsäure die übrigen Säuren wieder abgeschieden, an Baryt gebunden und die Lösung der Selbstverdunstung überlassen.

Die einzelnen Barytkrystallisationen gaben bei der Analyse folgende Resultate.

Erste Krystallisation. — Körnig-warzige Gruppen, die sich auf Wasser geworfen unter kreisender Bewegung lösten.

0,183 Grm. bei 100° C. getrocknet lieferten 0,137 Grm. BaO, SO^3. Daraus berechnen sich 49,1 pC. Baryt. — Diese Krystalle waren also buttersaurer Baryt.

	Gefunden	Berechnet
BaO	49,1	49,23.

Zweite Krystallisation. — 0,1555 Grm. gaben 0,1184 Grm. BaO, SO^3, daraus berechnen sich 50,00 pC. Baryt. Da der buttersaure Baryt nur 49,2 pC. Baryt verlangt, so ist es-

sichtlich, dafs dieser zweiten Krystallisation schon andere Barytsalze niedriger stehender Glieder der Reihe $C_nH_nO_4$ beigemischt waren. Das nächstfolgende Glied, die Metacetonsäure, verlangt 54,1 pC. Baryt.

Der mit Alkohol von den fettsauren Salzen befreite Rückstand wurde mit kaltem Wasser übergossen, wobei der gröfste Theil des schwefelsauren Kalis ungelöst zurückblieb. Die abfiltrirte Lösung gab bei hinlänglicher Verdünnung mit Chlorcalcium einen starken Niederschlag, der als $CaO, \bar{O}$ durch sein chemisches Verhalten so wie durch einzelne Krystalle unter dem Mikroscop erkannt wurde.

Nach diesem ersten Versuch waren also aus der Valeriansäure neben Kohlensäure und viel Oxalsäure, niedriger stehende Glieder der Säurereihe $C_nH_nO_4$, Buttersäure u. s. w. durch Oxydation mit KO, Mn^2O^7 in alkalischer Lösung entstanden.

Zweiter Versuch. — 4 Grm. ölige Valeriansäure, s. g. Trihydrat, wurde mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt, die Lösung auf 100 CC. verdünnt, im Wasserbade erwärmt und darauf nach und nach 19,4 Grm. KaO, Mn^2O^7 zugesetzt. Nach 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden, in einer Temperatur von etwa 80 bis 90°, war die Zersetzung vollendet. Das Filtrat wurde wie vorhin mit SO^3 neutralisirt, abgedampft und mit Alkohol ausgezogen. Die erhaltene Salzmasse wurde mit SO^3 destillirt, die Säuren an Natron gebunden und zum Syrup abgeraucht. Als nach langer Zeit kein essigsaures Natron herauskrystallisirt war, wurde die syrupdicke Lösung zum zweitenmal mit SO^3 destillirt. Als hierbei die Temperatur auf 118° gestiegen war, fingen die übergehenden Tropfen auf einmal an sich milchig zu trüben und bei etwa 120° erstarrte ein Theil des Destillats in blätterigen und spiefsigen Krystallen im Kühlrohr. Diese Krystalle wurden mit Vorsicht

gesammelt und einer genauen Prüfung unterworfen. Ihre Menge betrug nur etwa 10 bis 15 Milligrm., so dafs ich, um nur einigermafsen ihren Character feststellen zu können, eine zweite Menge Baldriansäure derselben Operation unterwarf und wieder dieselbe Krystallisation bei etwa 120° bekam. Die Krystalle waren in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heifsem leichter, Aether nahm sie mit Leichtigkeit auf und beim Verdunsten schieden sie sich in feinen Nadeln und dünnen Blättchen wieder aus. Auf Platinblech verflüchtigten sie sich leicht in weifsen kratzenden Dämpfen. Im Apparat von Gorup-Besanez liefsen sie sich im Luftbade nach vorhergegangenem Schmelzen mit Leichtigkeit sublimiren. Das Sublimat stellte lange dünne glänzende, unter dem Mikroscop gestreift erscheinende Nadeln dar. — Die mit NH^3 genau neutralisirte Lösung gab mit Eisenchlorid einen fleischfarbigen, mit einer Mischung von Chlorbaryum und Alkohol *keinen* Niederschlag. Die sehr geringe Menge, die mir noch zu Gebote stand, sättigte ich darauf mit kohlensaurem Natron und fällte mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Es entstand ein weifser käsiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit löste und nach dem Filtriren beim Erkalten in kleinen kurzen Krystallnadeln wieder ausschied. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und über SO^3 im Dunkeln getrocknet.

0,0287 Grm., die ganze mir zu Gebot stehende Menge, gab nach dem Glühen 0,0146 Grm. Ag. — Daraus berechnen sich 50,9 pC. Ag.

Diese Säure konnte nicht gut eine andere als Angelicasäure sein, die sich ja neben der Valeriansäure in der Angelicawurzel findet und sich von letzterer nur durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. H unterscheidet. Die angeführten Eigenschaften der fraglichen Säure, ihr Ueberdestilliren mit

den Wasserdämpfen, das Erstarren im Kühlrohr, ihre leichte Sublimirbarkeit, die Bildung eines fleischfarbigen Niederschlags mit Eisenchlorid, so wie endlich die Bildung und das Verhalten des Silbersalzes stimmen vollkommen mit den Eigenschaften der Angelicasäure überein, und ferner soll ja auch nach Dessaignes durch mehrtägiges Kochen von Valeriansäure mit Salpetersäure wahrscheinlich Nitroangelikasäure entstehen. — Das angelicasaure Silberoxyd verlangt 52,1 pC. Ag. Bedenkt man ferner, dafs die Angelicasäure sehr leicht in Essigsäure und Propionsäure zerlegt werden kann, so mag die geringe Menge, die von mir nur erhalten werden konnte, darin ihre Erklärung finden.

Ich glaube demnach trotz der nicht ganz günstigen analytischen Resultate, die erhaltene Säure für Angelicasäure halten zu dürfen; jedenfalls war es keine Bernsteinsäure; denn abgesehen davon, dafs das bernsteinsaure Silberoxyd 69,8 pC. Silber verlangt, so zeigte auch die äufserst leichte Schmelz- und Sublimirbarkeit meiner Säure, so wie das Verhalten zu Chlorbaryum und Alkohol, die Verschiedenheit beider Substanzen zur Genüge an. Möglicherweise hätte sie auch Brenzölsäure sein können, die sich ja auch nur durch einen Mindergehalt von 1 Aeq. H von der Valeriansäure unterscheidet und deren Silbersalz 51,9 pC. Silber verlangt. Allein abgesehen davon, dafs das brenzölsaure Silberoxyd selbst in siedendem Wasser fast unlöslich ist, das fragliche aber leicht löslich war und beim Erkalten herauskrystallisirte, läfst sich auch durch Destillation von brenzölsaurem Kali mit SO^3 bei 120 bis 130° C. keine Spur der Fettsäure überdestilliren, dagegen geht die Angelicasäure, auf gleiche Weise behandelt, wie die Benzoësäure, mit Leichtigkeit über und erstarrt gleich meiner Säure theilweise in krystallinischen Massen im Kühlrohr (Berzelius Bd. VI, S. 404). Die Sublimation der Brenzölsäure zwischen zwei Uhrgläsern im Luft-

bad verlangt ferner auch eine viel höhere Temperatur, als die Angelicasäure.

Die Valeriansäure läfst sich aber durch KO, Mn^2O^7 nicht in der Art zersetzen, dafs einfach nur 2 Aeq. H austreten und allein Angelicasäure resultirt. Ein Versuch, den ich zu diesem Zweck in sehr verdünnter Lösung mit einer berechneten Menge von KO, Mn^2O^7 anstellte, lieferte neben sehr viel unzersetzter Valeriansäure schon eine erhebliche Menge von Oxalsäure, wodurch also offenbar schon eine weiter gehende Zersetzung, als die beabsichtigte, angedeutet wurde.

Die bei der Destillation mit SO^3 erhaltene saure Flüssigkeit zeigte noch eine geringe Menge unzersetzter Valeriansäure, die sich in öligen Tropfen auf der Flüssigkeit ansammelte und entfernt wurde. Die wässerige Lösung wurde darauf mit BaO, CO^2 gesättigt und der Selbstverdunstung überlassen.

Die erste Krystallisation zeigte einen Barytgehalt von 46,3 pC. Baryt, war also noch zum Theil valeriansaurer Baryt. Von der zweiten Krystallisation gaben 0,332 Grm. 0,261 Grm. BaO, SO^3, woraus sich 51,6 pC. Baryt berechnet. Es war also wahrscheinlich ein Gemisch von buttersaurem und metacetон- oder essigsaurem Baryt. Der Rest der Krystalle wurde defshalb wiederholt umkrystallisirt. Von der jetzt anschiefsenden Menge gaben 0,128 Grm. 0,096 Grm. BaO, SO^3, woraus sich 49,2 pC. Baryt berechnen. Es war also reiner buttersaurer Baryt.

Die dritte Krystallisation, 0,3725 Grm. gaben 0,303 Grm. BaO, SO^3, woraus sich 53,4 pC. Baryt berechnen. Diese waren also zum gröfsten Theil metacetonsaurer Baryt, der im reinen Zustande 54,1 pC. Baryt verlangt.

Die ursprüngliche, mit Alkohol von den Salzen der fetten Säuren befreite Salzmasse wurde mit kaltem Wasser ausgezogen und die filtrirte Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung ge-

fällt. Der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit abgeraucht, lieferte eine grofse Menge krystallisirter Oxalsäure. — Bei der Oxydation der Valeriansäure mit KO, Mn^2O^7 bilden sich also zunächst niedriger stehende Glieder der Säurereihe $C_nH_nO_4$, Buttersäure, Metacetonsäure, Essigsäure, ferner nicht unbedeutende Mengen von Oxalsäure, durch deren weitere Zersetzung dann die Kohlensäure entsteht, und endlich mit gröfster Wahrscheinlichkeit auch Spuren von Angelicasäure.

Ganz in derselben Weise, wie die Valeriansäure, lassen sich auch die Capron-, Butter- und Propionsäure durch KO, Mn^2O^7 unter Abscheidung von viel Oxalsäure in niedriger stehende Glieder überführen, während die Essigsäure der Einwirkung schon viel energischer widersteht. Selbst nach tagelangem Erwärmen war in einem Versuch, den ich anstellte, von der Essigsäure noch nicht $^1/_2$ Aeq. KO, Mn^2O^7 zersetzt.

Cahours hat zuerst (Compt. rend. T. XLIV, pag. 567 bis 571) auf die nahe Beziehung der s. g. Aminsäuren der einbasischen Säuren, Benzaminsäure, Anisaminsäure u. s. w. zu den Körpern Glycocoll, Alanin, Leucin u. s. w. aufmerksam gemacht. Er hebt mehrere Punkte hervor, wodurch genannte Säuren obigen Körpern an die Seite gestellt werden müssen und es nicht unwahrscheinlich ist, dafs Glycocoll, Alanin und Leucin sich auf ähnliche Weise werden darstellen lassen, wie die Benzaminsäure u. s. w., nämlich durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure durch Schwefelammonium oder essigsaures Eisenoxydul u. s. w. Wie also aus Nitrobenzoësäure durch Schwefelammonium die Amidobenzoësäure entsteht, so müfste auch aus der Mononitroessigsäure das Glycocoll erhalten werden.

$$\underset{\text{(Nitrobenzoësäure)}}{C^{14}H^5(NO^4)O^4} + 6\,HS = 6\,S + 4\,HO + \underset{\text{(Amidobenzoësäure)}}{C^{14}H^7NO^4}$$

und

$$\underset{\text{(Nitroessigsäure)}}{C^4H^2(NO^4)O^4} + 6\,HS = 6\,S + 4\,HO + \underset{\text{(Glycocoll)}}{C^4H^5NO^4}$$

Dasselbe müfste dann auch vom Leucin gelten und dieser Körper durch Behandlung der Mononitrocapronsäure mit Schwefelammonium u. s. w. künstlich zu erhalten sein.

$$\underset{\text{(Nitrocapronsäure)}}{C^{12}H^{11}(NO^4)O^4} + 6\,HS = 6\,S + 4\,HO + \underset{\text{(Leucin)}}{C^{12}H^{13}NO^4}$$

Diese Bildungsweise würde dazu berechtigen, in dem Leucin das Radical Amidocapronyl ($C^{12}H^{10}(NH^2)O^2$) anzunehmen, wie in der Amidobenzoësäure das Radical Amidobenzoyl ($C^{14}H^4(NH^2)O^2$) jetzt ja fast allgemein angenommen wird *). Die Formel des Leucins müfste dann entsprechend der der Amidobenzoësäure geschrieben werden:

$C^{14}H^5(NH^2)O^4$	Amidobenzoësäure
$C^{12}H^{11}(NH^2)O^4$	Leucin

oder

---

*) Das Zerfallen des Leucins in höherer Temperatur veranlafste Limpricht und Schwanert (diese Annalen Bd. CII, 235), für dasselbe die rationelle Formel der Amylcarbaminsäure vorzuschlagen. Hugo Schiff hat ferner in diesen Annalen Bd. CI, 94, versprochen, den Beweis zu liefern, dafs auch die Benzaminsäure eine Aminsäure im Sinne Gerhardt's, und zwar die eigentliche Phenylcarbaminsäure sei. Sollte sich letzteres bestätigen, so würden sich auch hiernach genannte Körper übersichtlich zusammenstellen lassen.

$$\underset{\text{(Benzaminsäure)}}{C^{14}H^7NO^4} = \underset{\text{(Phenylcarbaminsäure)}}{N(C^{12}H^5)(C^2O^2)\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2}$$

$$\underset{\text{(Leucin)}}{C^{12}H^{13}NO^4} = \underset{\text{(Amylcarbaminsäure)}}{N(C^{10}H^{11})(C^2O^2)\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2}$$

und endlich noch

$$\underset{\text{(Anthranilsäure)}}{C^{14}H^7NO^4} = \underset{\text{(Carbanilsäure)},}{N(C^{12}H^5)(C^2O^2)\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2}$$

welche letzte isomer mit der Benzaminsäure ist, aber nach Gerland bekanntlich andere Zersetzungsproducte wie diese liefert. (Diese Annalen LXXXVI, 143).

$C^{14}H^4\begin{matrix}(NH^2)O^2\\H\end{matrix}\Big\}O^2$ Amidobenzoësäure

$C^{12}H^{10}\begin{matrix}(NH^2)O^2\\H\end{matrix}\Big\}O^2$ Leucin.

Ob sich diese Bildungsweise des Leucins einstmal bestätigen wird, mufs weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Jedenfalls würde sich bei dieser Constitution des Leucins die gleichzeitige Bildung der Oxalsäure neben der Valeriansäure bei der Einwirkung des KO, Mn^2O^7 einfach erklären, da die Zersetzung des substituirten Radicals im Leucin dann in gleicher Weise wie die gewöhnlichen Radicale der Säuren $C_nH_nO_4$ erfolgte. In ähnlicher Weise müfste sich dann auch die Amidobenzoësäure zerlegen lassen, es müfste unter Bildung von Oxalsäure ein Körper mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt, vielleicht C^{12} entstehen. Vielleicht dafs eine Phenylverbindung auftritt; denn es ist ja bekannt, dafs Amidobenzoësäure durch Erhitzen mit Platinschwamm in Phenylamin und Kohlensäure, ebenso durch Kochen mit Salpetersäure in Trinitrophenylsäure übergeführt werden kann. Nach Versuchen von Gerland scheint jedoch die Amidobenzoësäure durch KO, Mn^2O^7 in alkalischer Lösung einfach in Benzoësäure zurückgeführt zu werden, ohne eine weitere Zersetzung zu erleiden. Gerland hat die dabei entstehenden Producte nicht weiter untersucht, und so schien es mir der Mühe werth, diesen Procefs genauer zu verfolgen. Die Benzoësäure konnte dabei der Beobachtung nicht leicht entgehen, da dieselben ziemlich stabil ist, und, wie mich mehrere Versuche lehrten, selbst in alkoholischer Lösung, bei der Temperatur des siedenden Wassers, der Einwirkung des KO, Mn^2O^7 sehr energisch widersteht, so dafs erst nach stundenlangem Erhitzen der Anfang der Einwirkung durch eine geringe Ausscheidung von Mangan zu bemerken war.

3 Grm. Amidobenzoësäure, durch Reduction mit Schwefelammonium aus Nitrobenzoësäure in wässeriger Lösung

erhalten, wurden in Wasser unter Zusatz von Kali gelöst, die Flüssigkeit auf 100° C. verdünnt und darauf in der Kälte eine Lösung von KO, Mn^2O^7 allmälig zugesetzt. Die Einwirkung erfolgte in der Kälte schon, die Flüssigkeit färbte sich tief braun, und nachdem eine bestimmte Menge des KO, Mn^2O^7 zugesetzt war, trat mit einem Mal die Ausscheidung des Mangansuperoxyds unter Erwärmung der Masse ein. Mit dem Zusatz des KO, Mn^2O^7 wurde so lange fortgefahren, als noch ein Verschwinden der Farbe bemerkbar war, und da die Benzoësäure der Einwirkung ziemlich energisch widersteht, so wurde der Proceſs zuletzt im Wasserbade zu Ende geführt. Die ganze Operation war von einer schwachen Ammoniakentwickelung begleitet.

Die vom Mangan abfiltrirte Lösung hatte eine gesättigt gelbe Farbe, beim Neutralisiren mit SO^3 trat starke Kohlensäureentwickelung ein. Aus der zur Trockne verdunsteten Flüssigkeit ließ sich mit Alkohol eine gelbe Salzmasse ausziehen, die nach dem Verdunsten des Alkohols als gelbbrauner Syrup zurückblieb, der nach 24 Stunden krystallinisch erstarrt war. In Wasser löste sich diese Masse leicht und lieferte mit Essigsäure versetzt einen gelblichen amorphen Niederschlag, der in Wasser schwer, in Alkohol, namentlich in heiſsem, leichter löslich war und sich beim Verdunsten als harte gelbliche krystallinische Körner wieder ausschied. Ich habe dieſs Product noch nicht weiter untersucht, sicherlich aber war es keine Benzoësäure, womit auch keine einzige Eigenschaft desselben übereinstimmte. Derselbe Niederschlag läſst sich auch aus der vom ausgeschiedenen Mangan abfiltrirten Flüssigkeit direct durch Säuren fällen.

Der vom Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung gefällt. Der Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das saure Filtrat eingedampft. Nach einiger Zeit hatte sich

eine grofse Menge langer säulenförmiger Krystalle gebildet, die sich leicht als Oxalsäure durch ihr Verhalten zu CaCl, MnO^2 und SO^3 u. s. w. erkennen liefsen. Somit wären unter den Zersetzungsproducten der Amidobenzoësäure, analog dem Leucin, bereits CO^2, NH^3 und Oxalsäure aufgefunden.

Wie das Leucin so ist auch das Tyrosin im Stande, grofse Mengen von KO, Mn^2O^7 zu zersetzen. Die geringe Menge Tyrosin, die mir zu Gebote stand, erlaubte nicht, die Zersetzungsproducte, die hier anscheinend complicirter als beim Leucin sind, genauer zu verfolgen. Die Einwirkung des KO, Mn^2O^7 auf eine alkalische Lösung von Tyrosin beginnt schon in der Kälte und ist ziemlich energisch. Ammoniakentwickelung tritt dabei nur sparsam auf. Das Filtrat ist gelblich und läfst nach dem Verdunsten eine mehr oder weniger braun gefärbte Salzmasse, aus der mit Alkohol nur sehr geringe Mengen ausgezogen werden konnten. Der vom Alkohol gelassene Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung gefällt. Der Bleiniederschlag mit HS zersetzt und das Filtrat im Wasserbade abgeraucht lieferte eine braune Flüssigkeit, aus welcher eine bedeutende Menge Oxalsäure in langen Krystallen erhalten wurde, während eine braune stickstoffhaltige Mutterlauge zurückblieb. — Ich konnte vorderhand diese Producte nicht weiter verfolgen.

Dafs das im Organismus sich findende Leucin ebenso wie die flüchtigen Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$ Producte der regressiven Stoffmetamorphose sind und auch letztere wenigstens theilweise ihren Ursprung in der Umsetzung der Proteïnsubstanzen haben, unterliegt wohl keinem Zweifel. Ebenso ist es aber auch ersichtlich, da bei normalem Organismus das Leucin unter den Ausscheidungsstoffen nicht gefunden wird, dafs dasselbe im Organismus weiter zerlegt wird und dabei sicherlich die Reihe der fetten Säuren durchläuft. — Bei gestörter Function kann das Leucin theilweise auch un-

zersetzt in den Harn übergehen, wo es dann nach Städeler und Frerichs wahrscheinlich neben Valeriansäure auftritt; ebenso kann es in solchen Fällen bei retardirter Oxydation zur Bildung der Oxalsäure Veranlassung geben.

Städeler und Frerichs sprechen sich über die physiologischen Folgen namentlich des Leucins noch folgendermafsen aus, was durch die Zersetzung, die dieser Körper durch KO, Mn^2O^7 erleidet, sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

„Ebenso konnte das Ammoniak, das wir in der Thymusdrüse und den Lymphdrüsen fanden (welches ja aber auch in kleiner Menge nie im Harn fehlt. N.), von einer Zersetzung des Leucins herrühren, und damit die Bildung flüchtiger fetter Säuren, die im Schweifs u. s. w. angetroffen werden, in Verbindung stehen. Auch die flüchtigen Fettsäuren des Magens und Dünndarms könnten wenigstens zum Theil durch Zersetzung des Leucins, das ja mit den Secreten der Speicheldrüsen des Kopfes und Unterleibes fortwährend in den Darmkanal gelangt, entstehen. —“

Da bei der Oxydation des Leucins, wie vorauszusehen war, kein Harnstoff gebildet wird, denn derselbe hätte sich ja wie bei der Harnsäure, dem Guanin u. s. w. durch die Einwirkung des KO, Mn^2O^7 sicherlich zeigen müssen, da er in alkalischer Lösung als höchstes Oxydationsproduct thierischer stickstoffhaltiger Körper der Einwirkung dieses starken Oxydationsmittels auf eine merkwürdig energische Weise widersteht, so müssen bei der allmäligen Umsetzung der Albuminkörper andere Producte, stickstoffhaltigere, sich bilden, durch deren weitere Umwandlung schliefslich Harnstoff resultirt, während Leucin und Tyrosin wohl hauptsächlich mit Träger des Kohlenstoffs sind und durch weitere Oxydation schliefslich in Oxalsäure, Kohlensäure, fette Säuren neben Ammoniak sich zerlegen. Es geht diefs aus einer einfachen Betrachtung

der Verhältnisse zwischen C und N in den genannten Körpern hervor, was auch schon Städeler und Frerichs hervorheben. Die Körper, die wir mit mehr oder weniger Gewifsheit als Umsetzungsproducte der Proteïnsubstanzen betrachten können, lassen sich nach ihrem Aequivalentverhältnifs zwischen Kohlenstoff und Stickstoff etwa in folgende Reihe ordnen:

	Aequivalentverhältnifs zwischen C und N.							
Cerebrinsäure	C	54	Aeq.	N	1	Aeq.		
Glycocollsäure / Taurocholsäure	C	52	„	N	1	„		
Hippursäure	C	18	„	N	1	„		
Tyrosin	C	18	„	N	1	„		
Leucin	C	12	„	N	1	„		
Körper im Pancreas	C	10	„	N	1	„		
Albumin	C	8	„	N	1	„		
Inosinsäure	C	10	„	N	2	„	=	5 : 1.
Taurin / Glycocoll	C	4	„	N	1	„		
Hypoxanthin / Xanthin / Harnsäure / Sarkin	C	10	„	N	4	„	=	5 : 2.
Kreatin / Kreatinin	C	8	„	N	3	„		
Allantoïn	C	8	„	N	4	„	=	2 : 1.
Guanin	C	10	„	N	5	„	=	2 : 1.
Harnstoff	C	2	„	N	2	„	=	1 : 1.

Wie und auf welche Weise aus jener braunen stickstoffreichen amorphen Materie, die sich ja bei der künstlichen Darstellung des Leucins und Tyrosins in Masse bildet und die sich nach Städeler und Frerichs, sobald jene Körper bei gestörter Function im Harn auftreten, wahrscheinlich neben diesen findet, Harnstoff erzeugt wird, mufs vorläufig dahin gestellt bleiben. Dafs der Harnstoff seinen

Ursprung in den Proteïnkörpern u. s. w. hat und als letztes Oxydationsproduct, als hauptsächlichster Träger des Stickstoffs aus diesem hervorgeht, wird wohl Niemand bezweifeln, wenn auch die Angaben von Béchamp, die directe Erzeugung des Harnstoffs aus Albumin u. s. w. durch übermangansaures Kali in alkalischer Lösung, noch sehr der Bestätigung bedürfen, ja von Städeler sogar für einen groben Irrthum erklärt werden. Städeler erhielt bekanntlich bei Wiederhölung der Béchamp'schen Arbeiten wesentlich abweichende Resultate, namentlich keine Spur von Harnstoff, dagegen ziemlich viel Benzoësäure, und ist geneigt anzunehmen, dafs Béchamp diese für Harnstoff gehalten habe (Journ. f. pr. Chemie LXXII, 251). Dadurch ist nun allerdings die Hoffnung der Erkenntnifs der geheimnifsvollen Umsetzungen der Proteïnsubstanzen wieder in weitere Ferne gerückt, allein hoffentlich ist die Zeit nicht mehr ferne, dafs wir wenigstens die regressive Metamorphose der Proteïnkörper in ihren Hauptzügen werden verfolgen können.

Wiesbaden im Februar 1858.

Die quantitative Bestimmung von Zucker;

von *H. Fehling.*

Zur Bestimmung von Zucker in organischen Substanzen sind hauptsächlich drei Methoden anwendbar: das Gährungsverfahren, die Probe mittelst Polarisation und die Probe mit einer titrirten alkalischen Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Alkali. Keine der Methoden giebt ein absolut genaues Resultat, doch halte ich nach vielfachen vergleichenden Ver-

suchen, welche seit mehr als 10 Jahren im hiesigen Laboratorium angestellt sind, die letzte Methode für diejenige, welche die der Wahrheit am meisten sich nähernde und die sichersten Resultate giebt.

Bei Traubensaft sowohl wie bei Lösungen von reinem Rohrzucker ist es schwierig, durch Gährung in kurzer Zeit eine vollkommen vergohrene zuckerfreie Flüssigkeit zu erhalten; auch nach 8 Tagen selbst findet sich noch unzersetzter Zucker; überdiefs ist ja in neuerer Zeit kein Zweifel mehr, dafs bei der Gährung des Zuckers nicht nur Kohlensäure und Alkohol, sondern auch andere Producte sich bilden, Amylalkohol, Butylalkohol u. s. w., selbst Bernsteinsäure nach Pasteur. Unter diesen Umständen ist also die Kohlensäure kein sicheres Mafs des Zuckers.

Die optische Probe ist oft schon wegen des Farbstoffgehalts umständlich, aber selbst bei leicht zu klärendem und entfärbendem Rübensaft, der 10 bis 14 pC. Zucker enthielt, ist es mir bei vielfachen Proben mit einem von Duboscq bezogenen Soleil'schen Saccharimeter nicht möglich geworden, den Gehalt an Zucker genauer als etwa $^1/_4$ pC. zu bestimmen, d. i. also $^1/_{40}$ bis $^1/_{56}$ des ganzen Zuckergehalts. Bei Traubenzucker ist der Fehler, der durch die Unsicherheit über die Gleichheit der Farben stattfindet, noch gröfser, weil er weniger stark den Lichtstrahl ablenkt, als der Rohrzucker. Namentlich habe ich oft gesehen, dafs verschiedene Personen wegen ungleicher Beurtheilung der Farben constant differirende Resultate erhielten. Ueberdiefs ist es noch zu ermitteln, in wie weit das Rotationsvermögen, z. B. des Harnzuckers, sich ändert durch Gegenwart fremder Körper, Temperatur u. s. w.

Zur Bestimmung von Krümelzucker giebt nach meinen Versuchen die Reduction von Kupferlösungen noch die genauesten und unter sich am meisten übereinstimmenden Resultate, wenn man gewisse Vorsichtsmafsregeln

beobachtet. Man hat dieser Methode namentlich den Vorwurf gemacht, dafs auch andere Stoffe ähnlich wie Zucker wirken können; dieser Vorwurf trifft jedenfalls die optische Probe eben so sehr. Die meisten fremden Körper lassen sich durch Ausfällen mit Bleiessig entfernen, weshalb diese Reinigung meistens wesentlich ist. In *normalem* Harn, der mit 10 bis 20 pC. Krümelzucker (aus Harn oder Honig dargestellt, nach der Analyse = $C_{12}H_{12}O_{12}$) versetzt war, habe ich nach der Behandlung mit Bleiessig immer genau die zugesetzte Menge Zucker gefunden. Da der Bleiniederschlag nach dem Trocknen ein sehr geringes Volum einnimmt, so wird die Zuckerflüssigkeit mit Wasser und Bleiessig auf das bestimmte Volum verdünnt, und von diesem nach dem Absetzen ein Theil der obenstehenden Flüssigkeit schnell filtrirt und dann verwendet.

Eine weitere wesentliche Bedingung ist natürlich die Beschaffenheit der Kupferlösung; ich habe früher nachgewiesen, dafs diese eine bestimmte Zusammensetzung haben mufs, um nicht beim Kochen für sich schon zersetzt zu werden; es scheint namentlich die Reinheit des weinsauren Kali's hier von Einflufs zu sein; ich habe defshalb statt neutrales weinsaures Kali das leichter krystallisirbare Seignettesalz angewendet, welches im Handel leicht rein zu haben ist. Wird die Kupferlösung in gut geschlossenen ganz gefüllten Gefäfsen aufbewahrt, so hält sie sich Jahre lang unverändert; in angebrochenen oder schlecht verschlossenen Gefäfsen zieht sie leicht Kohlensäure an und scheidet dann beim Kochen für sich schon rothes Kupferoxydul ab; dieselbe Veränderung erleidet die Lösung, wenn man Kohlensäure hineinleitet, oder irgend eine andere Säure zusetzt, wodurch ein Theil des Alkali's gesättigt wird. Versetzt man die veränderte Lösung vor dem Kochen mit verdünnter Alkalilauge statt mit reinem Wasser, so verändert sie sich beim Kochen

nicht mehr. Es ist also nothwendig, die Kupferlösung stark alkalisch zu machen und sie vor Zutritt von Kohlensäure geschützt aufzubewahren; und auch die auf Zucker zu untersuchende Flüssigkeit darf nicht sauer sein, wenn nicht die Kupferlösung sehr grofsen Ueberschufs an Alkali enthält.

Bei der Probe selbst habe ich immer am besten gefunden, die Kupferlösung über einer Lampe in schwachem Sieden zu erhalten, und die zuckerhaltende Lösung so langsam zuzusetzen, dafs das Sieden kaum unterbrochen wird.

Bei dem Einhalten des angegebenen Verfahrens bekommen selbst verschiedene Experimentatoren, mit Lösungen, die von 15 bis 20 pC. Traubenzucker enthalten, Resultate, die nicht mehr als um 0,1 pC. differiren, also auf $^1/_{150}$ bis $^1/_{200}$ des Zuckergehalts übereinstimmen.

Am sichersten sind die Resultate bei Prüfung auf Krümelzucker; Rohrzucker mufs zuerst durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in Fruchtzucker übergeführt werden, wobei es schwierig ist, die vollständige Umwandlung zu erkennen. Milchzucker läfst sich leichter als Rohrzucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glucose überführen, doch ist das bekanntlich hier nicht nöthig, da Milchzucker schon für sich Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, aber in einem anderen Verhältnifs als Krümelzucker. Nach Rigaud, wie auch nach Städeler und Krause, reducirt 1 Aeq. Milchzucker 7 Aeq., nach Boedecker 7,5 Aeq. Kupferoxyd. Ich versuchte schon vor 12 Jahren, die Kupferlösung mittelst Milchzucker zu titriren, konnte aber keine constanten Resultate erhalten, und nahm defshalb später Traubenzucker. Durch obige Angaben veranlafst habe ich seiner Zeit wiederholt Versuche über die Quantität des reducirten Kupfersalzes in der Art anstellen lassen, dafs eine genau gewogene Quantität Milchzucker mit etwas überschüssiger Kupferlösung gekocht, das Kupferoxydul abfiltrirt und seine Menge genau

bestimmt wurde. Hierbei berechneten sich immer über 7 Aeq., zuweilen selbst über 8 Aeq. Kupferoxyd; Herr Dr. Marx erhielt bei sechs Versuchen mit den gleichen titrirten Lösungen von Milchzucker und Kupfervitriol auf 1 Aeq. der ersteren zwischen 7,62 und 7,96 Aeq. Kupfersalz; entschieden scheint die Dauer des Kochens von Einfluſs zu sein. Zur Bestimmung von Milchzucker ist es also auch unzweifelhaft nöthig, durch Kochen seiner Lösung mit etwas Schwefelsäure ihn in Glucose umzuwandeln, was bald so vollständig erfolgt, daſs 1 Aeq. Zucker genau 10 Aeq. Kupfersalz zersetzt.

Ueber einige Oxydationsproducte des Glycerins; von *Heinrich Debus.*

I.

Nach den schönen Untersuchungen der Herren Chevreul, Berthelot und Luca läſst sich das Glycerin als ein den Alkoholen analog zusammengesetzter Körper betrachten. Wenn man in drei Atomen Wasser drei Atome Wasserstoff durch die Atomgruppe C_3H_5 *) ersetzt denkt, bekommt man eine Substanz von der Zusammensetzung des Glycerins. Wie der Alkohol Glycol sich von dem Aethyl-Alkohol ableitet, so könnte das Glycerin von dem Propylalkohol C_3H_8O deriviren. Viele Verhältnisse stimmen mit dieser Anschauungsweise, z. B. die Bildung der Propionsäure bei der Gährung des Glycerins.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Aethyl-

*) C = 12, H = 1, O = 16.

alkohol erhielt ich eine mit Glyoxylsäure bezeichnete Substanz. Nach der obigen Betrachtungsweise schien es wahrscheinlich, dafs man unter ähnlichen Bedingungen von dem Glycerin die mit der Glyoxylsäure homologe Säure erhalten würde. Die Versuche, welche ich zur Prüfung dieser Anschauungsweise anstellte, haben zu dem erwarteten Resultat geführt.

Ein Theil Glycerin wird in einem Glascylinder mit etwas mehr als seinem gleichen Volum Wasser gemischt und unter diese Flüssigkeit vermittelst eines ausgezogenen Trichters ein Theil Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. fliefsen gelassen. Die zwei Schichten von Salpetersäure und verdünntem Glycerin mischen sich allmälig, nehmen eine blaue Färbung an und unter lebhafter Gasentwickelung wird das Glycerin oxydirt. Nach fünf bis sechs Tagen ist die Mischung vollständig, die Gasentwickelung hört auf und die Reaction scheint beendet. Die sehr saure Flüssigkeit wird nun zur Entfernung der Salpetersäure und anderer flüchtiger Verbindungen auf dem Wasserbade in kleinen Portionen bis zur Syrupconsistenz abgedampft. Die vereinigten Rückstände werden mit Wasser verdünnt, mit Kreide neutralisirt, und die gebildeten Kalksalze mit starkem Alkohol gefällt. Die Flüssigkeit, welche noch ein oder zwei Substanzen enthält, wird sorgfältig von dem Niederschlag abgegossen, der letztere mit warmem Wasser behandelt, von dem ungelösten oxalsauren Kalk abfiltrirt und zu dem Filtrat Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction zugesetzt. Der Aetzkalk fällt eine schmierige, nicht krystallisirende Substanz, die das Kalksalz einer eigenthümlichen Säure ist. Aus dem Filtrat von dem mit Kalkmilch hervorgebrachten Niederschlag entfernt man den freien Kalk mit Kohlensäure und dampft die Flüssigkeit zur Krystallisation ab. Die erhaltenen Krystalle werden ein- oder zweimal umkrystallisirt; sie stellen das Kalksalz einer Säure dar, die ich in der Folge als Glycerinsäure bezeichnen werde.

Die Temperatur des Zimmers war während der Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure ungefähr 20° C. Als ich mit gröfseren Mengen arbeitete, ereignete es sich, dafs, in Folge zu energischer Einwirkung der Salpetersäure, die Flüssigkeit zu warm wurde; durch Abkühlen des Gefäfses mit kaltem Wasser liefs sich die Reaction leicht mäfsigen.

100 Grm. Glycerin, 100 Grm. Wasser und von 100 bis 125 Grm. rothe Salpetersäure sind gute Verhältnisse.

Neben der Glycerinsäure bilden sich noch mehrere andere Körper; die Beschreibung derselben mufs ich einer anderen Gelegenheit aufsparen.

Glycerinsäure.

Eine gewogene Menge glycerinsaurer Kalk wurde in Wasser aufgelöst und der Kalk mit der äquivalenten Menge Oxalsäure ausgefällt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde die Flüssigkeit filtrirt und auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz abgedampft. Hat man genau die von der Rechnung verlangte Menge Oxalsäure genommen, dann kann durch die gewöhnlichen Reagentien weder Kalk noch Oxalsäure in dem Filtrat nachgewiesen werden. Hiermit stimmt der folgende quantitative Versuch überein.

6,001 Grm. glycerinsaurer Kalk wurden mit 2,643 Grm. Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag hinterliefs nach dem Glühen 2,095 Grm. kohlensauren Kalk. Demnach enthalten 100 Theile glycerinsaurer Kalk 13,96 Calcium. Wie weiter unten gezeigt werden wird, wurden auf anderem Wege 13,98 Calcium in 100 glycerinsaurem Kalk gefunden.

Nach dem Abdampfen der Auflösung der Glycerinsäure blieb ein dicker, schwach gelbgefärbter Syrup zurück, der unter eine Glocke über Schwefelsäure gestellt wurde. In dieser Weise konnten keine Krystalle erhalten werden. Die syrupdicke Säure wurde nun zuerst einer Temperatur von

100° und darauf von 140° ausgesetzt. Es blieb eine bräunliche Masse zurück, die hinsichtlich ihres Aussehens und ihrer Zähigkeit mit dem arabischen Gummi verglichen werden konnte. Die trockene Säure zog mit der gröfsten Begierde Wasser an. Mehrere Decigrammen der in einem Platintiegel befindlichen Substanz waren nach einem Tage flüssig geworden. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt dieselbe, giebt saure Dämpfe aus, färbt sich dunkelbraun und verbrennt zuletzt mit Flamme. Die wässerige Lösung der Glycerinsäure hat einen sehr angenehm sauren Geschmack, ähnlich dem der Weinsäure, löst Zink und Eisen mit Gasentwickelung, zersetzt die kohlensauren Salze und coagulirt Milch. Aus der Eisenlösung wird das Metall nur theilweise als Oxydul durch Kali gefällt, denn das violett gefärbte Filtrat von dem Niederschlag giebt eine starke Fällung mit Schwefelammonium. Mischt man etwas Säure mit schwefelsaurem Kupfer und Kali im Ueberschufs, dann bleibt alles Kupfer gelöst; kocht man aber die Flüssigkeit, dann scheidet sich ein dunkel gelbbrauner Niederschlag ab.

Die Analyse einer Substanz von den physikalischen Eigenschaften der Glycerinsäure liefs kein genaues Resultat erwarten. Ehe ich dieselbe anstellte, prüfte ich zunächst die Säure auf ihre Reinheit. Zwar war dieselbe aus vollkommen reinen Materialien, reinem glycerinsaurem Kalk und reiner Oxalsäure dargestellt, hatte aber während des Trocknens eine bräunliche Farbe angenommen. War die Säure dennoch wesentlich unverändert, dann mufste sich aus ihr wieder der wohl characterisirte und schön krystallisirende glycerinsaure Kalk darstellen lassen. Feste, bei 140° getrocknete Glycerinsäure wurde in Wasser aufgelöst, mit Kalk gesättigt und zur Krystallisation abgedampft. Es wurde eine reichliche Menge von Krystallen erhalten, die in Form und sonstigen Eigenschaften mit dem glycerinsauren Kalk übereinstimmten. Die-

selben wurden mit ihrer Mutterlauge über concentrirte Schwefelsäure gestellt. Nach dem Verdampfen der Flüssigkeit zeigten sich aber die rückständigen Krystalle mit einem dünnen firnifsartigen Ueberzug bekleidet. Das Gewicht des letzteren im Verhältnifs zum Gewicht des gebildeten glycerinsauren Kalks war sehr gering, zeigte jedoch, dafs ein kleiner Theil der Glycerinsäure während des Abdampfens und Trocknens eine Veränderung erlitten hatte.

Da die Glycerinsäure das Wasser hartnäckig zurückhält, so wurde die zur Analyse benutzte Menge 10 Stunden einer Temperatur von 105° ausgesetzt; so behandelt stellte dieselbe eine etwas weiche, sehr zähe und schwach bräunliche Masse dar, die nicht gepulvert werden konnte. Ein Platinschiffchen, das die getrocknete Säure enthielt, wurde daher in einem verschlossenen Glasrohr gewogen, dann in das Verbrennungsrohr zu dem chromsauren Bleioxyd geworfen und wohl mit demselben bedeckt.

I. 0,144 Grm. gaben 0,210 Grm. Kohlensäure und 0,068 Grm. Wasser.

II. 0,110 Grm. gaben 0,162 Grm. Kohlensäure und 0,053 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben für 100 Theile :

	I.	II.
Kohlenstoff	39,77	40,16
Wasserstoff	5,24	5,35.

Die Formel $C_3H_4O_3$, welche am besten diesen Resultaten entspricht, verlangt :

Kohlenstoff	3	36	40,90
Wasserstoff	4	4	4,54
Sauerstoff	3	48	54,56
		88	100,00.

Die Eigenschaften der analysirten Substanz, sowie die nicht vollkommene Reinheit derselben, mögen den Mangel

an Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen erklären.

So wenig sich nun die Glycerinsäure zu analytischen Versuchen eignet, um so besser entsprechen ihre Verbindungen diesem Zweck. Diejenigen, welche ich bis jetzt untersucht habe, krystallisiren gut, lassen sich leicht rein darstellen und geben für die in ihnen enthaltene Säure den Ausdruck $C_3H_6O_4$. Ist die aus den oben gegebenen Analysen deducirte Formel richtig, dann verliert die Glycerinsäure schon bei einer Temperatur von 105° das basische Wasser und nimmt dasselbe bei Berührung mit Basen wieder auf. Die Glyoxylsäure, welche mit der Glycerinsäure homolog ist, zeigt, wie ich in einer anderen Abhandlung nachweisen werde, ähnliche Eigenschaften.

Die glycerinsauren Salze nehmen auf Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul keine rothe Farbe, wie die Verbindungen der Brenztraubensäure an. Glycerinsaures Eisen ist farblos.

Saures glycerinsaures Kali $C_3H_5KO_4 + C_3H_6O_4$. — Eine gewisse Quantität Glycerinsäure wurde in zwei gleiche Theile getheilt, der eine mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt, darauf mit dem anderen gemengt, und die Mischung auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft. Nachdem die rückständige Flüssigkeit einige Tage über Schwefelsäure gestanden, hatte sich eine reichliche Menge von kleinen weifsen Krystallen gebildet. Dieselben wurden auf Papier gelegt und über Schwefelsäure getrocknet.

0,377 Grm. dieser Krystalle gaben 0,114 Grm. Chlorkalium.

In Procenten :

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_3H_5KO_4+C_3H_6O_4$
Kalium	15,8	15,8.

War dieser Körper wirklich saures glycerinsaures Kali, dann mufste die Auflösung von einem Aequivalent desselben genau ein Aequivalent kohlensauren Kalk zersetzen und zur Bildung einer entsprechenden Menge glycerinsauren Kalks Veranlassung geben.

0,584 Grm. Kalisalz wurden in Wasser gelöst und mit reinem kohlensaurem Kalk neutralisirt. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit gekocht war, wurde von dem ungelösten kohlensauren Kalk abfiltrirt und aus dem Filtrat der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Nach dem Zersetzen des Niederschlags bei höherer Temperatur erhielt man 0,119 Grm. kohlensauren Kalk, entsprechend 0,047 Grm. Calcium. Da nun 250 Theile $C_3H_5KO_4 + C_3H_6O_4$ 20 Theile Calcium der Theorie nach aufnehmen, so müssen von 0,584 Grm. angewandter Substanz 0,046 Grm. Calcium gelöst worden sein.

Gefunden	Berechnet
0,047	0,046.

Es ergiebt sich hieraus, dafs die vorliegende Verbindung in der That saures glycerinsaures Kali ist und die Formel $C_3H_5KO_4 + C_3H_6O_4$ besitzt.

0,408 Grm. des Salzes zwei Stunden zu 105° erhitzt, waren zu einer klaren durchsichtigen Flüssigkeit geschmolzen, die bei dem Erkalten fest wurde. Der Gewichtsverlust betrug 0,005 Grm.

Dieselbe Menge hierauf zwei Stunden einer Temperatur von 120 und 135° ausgesetzt verlor im Ganzen 0,028 Grm. Die Substanz war braun und undurchsichtig geworden und roch nach gebranntem Zucker; demnach war schon Zersetzung eingetreten.

Dieselbe Substanz drei Stunden zu 135° erhitzt hatte 0,058 Grm. verloren. Die braune Farbe und der brenzliche Geruch hatten zugenommen. Noch mehrere Versuche derselben Art zeigten, dafs die Verbindung beständig an Ge-

wicht abnahm; die Zersetzung schien damit Hand in Hand zu gehen. Das Salz $C_3H_5KO_4 + C_3H_6O_4$ scheint daher kein Wasser zu enthalten.

Glycerinsaures Ammoniak $C_3H_5(NH_4)O_4$. — Diese Verbindung wurde durch Fällung des entsprechenden Kalksalzes mit oxalsaurem Ammoniak und Abdampfen der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz erhalten. Während des Abdampfens entweicht etwas Ammoniak; man ist daher genöthigt, durch Zusatz von einigen Tropfen dieses Körpers das Salz wieder neutral zu machen. Die concentrirte Auflösung wird über Schwefelsäure gestellt, wo nach einigen Tagen farblose strahlige Krystalle, die von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt ausgehen und oft sich von einem Ende der Schale zum anderen erstrecken, erhalten werden. Die Krystalle wurden auf Papier gelegt und über geschmolzenem Kali getrocknet.

0,355 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd bei vorgelegten Kupferspähnen verbrannt, gaben 0,388 Grm. CO_2 und 0,248 Grm. H_2O.

Diese Zahlen leiten zu folgender Zusammenstellung:

			Theorie	Gefunden
Kohlenstoff	3	36	29,26	29,80
Wasserstoff	9	9	7,31	7,76
Stickstoff	1	14	—	—
Sauerstoff	4	64	—	—
		123.		

Das glycerinsaure Ammoniak ist sehr zerfliefslich, schmilzt bei gelindem Erwärmen, verliert bei höherer Temperatur Ammoniak und färbt sich erst gelb und darauf braun. Während des Kochens der concentrirten Auflösung bemerkt man ähnliche Erscheinungen. Salpetersaures Silber, Eisenchlorid, Kupferchlorid und salpetersaures Blei werden nicht davon gefällt.

Glycerinsaurer Kalk $C_3H_5CaO_4 + H_2O$. — Diese Substanz krystallisirt in kleinen, weifsen, concentrisch gruppirten Krystallen. Zuweilen erhält man sie in Formen, die denen des milchsauren Kalks täuschend ähnlich sind. Unter dem Mikroscop erkennt man aber, dafs die einzelnen Warzen aus rhombischen Tafeln oder Prismen und nicht wie bei dem milchsauren Kalk aus Nadeln zusammengesetzt sind.

Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser aber nicht in Alkohol. Zu 110° oder 120° erwärmt verlieren dieselben langsam, aber zwischen 130° und 140° schnell ein Atom Wasser. Das Salz schmilzt hierbei und bildet nach dem Erkalten einen Kuchen, der zuweilen durchscheinend, zuweilen undurchsichtig ist und sich leicht in Wasser löst; nach dem Concentriren dieser Auflösung erhält man wieder das ursprüngliche wasserhaltige Salz mit allen seinen Eigenschaften.

Die wässerige Lösung des glycerinsauren Kalks verändert nicht das blaue Lackmus-, noch das gelbe Curcumapapier und giebt mit Kalkwasser, salpetersaurem Bleioxyd, Kupferchlorid und Eisenchlorid keine Niederschläge; salpetersaures Silberoxyd bewirkt eine schwache Trübung, aber selbst nach längerem Stehen keine Fällung. Kocht man die Mischung beider Auflösungen, dann setzt sich ein schwarzer Niederschlag, und bei Gegenwart von Ammoniak ein schöner Silberspiegel ab. Auf dem Platinblech erhitzt bläht sich der glycerinsaure Kalk, ähnlich wie der glycolsaure Kalk, stark auf, färbt sich gelb, riecht nach gebranntem Zucker und verbrennt endlich zu grauem kohlensaurem Kalk. In einem Röhrchen erhitzt destillirt neben einem gelben Oel eine dem Aceton gleichende Flüssigkeit unter Zurücklassung eines schwarzen Rückstands ab. Einer gleichen Behandlung bei Gegenwart von Aetzkalk unterworfen entwickelt sich ein die Geruchsorgane sehr angreifender Körper, aber kein Ammoniak.

I. 0,279 Grm. über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,258 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.

0,225 Grm. in Wasser gelöst und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt gaben 0,079 Grm. kohlensauren Kalk.

II. 0,337 Grm. glycerinsaurer Kalk von einer anderen Darstellung, über Schwefelsäure getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,311 Grm. Kohlensäure und 0,154 Grm. Wasser.

0,348 Grm. gaben 0,123 Grm. kohlensauren Kalk.

Eine kleine Quantität mit Kalium geglüht hinterliefs einen Rückstand, in dem sich kein Cyankalium nachweisen liefs. Eine andere Probe mit einer Mischung von Kalk und Kalihydrat geglüht entwickelte kein Ammoniak. Die Glycerinsäure enthält demnach keinen Stickstoff.

Die oben mitgetheilten Zahlen geben für 100 Theile :

	I.	II.
Kohlenstoff	25,21	25,16
Wasserstoff	5,13	5,07
Calcium	14,04	13,95
Sauerstoff	55,62	55,82
	100,00	100,00.

Die Formel $C_6H_5CaO_4 + H_2O$ verlangt :

Kohlenstoff	3	36	25,17
Wasserstoff	7	7	4,89
Calcium	1	20	13,98
Sauerstoff	5	80	55,96
		143	100,00.

I. 1,204 Grm. dieser Verbindung verloren bei 138° 0,146 Grm. Wasser; der Rückstand war weifs und gab bei Berührung mit Wasser wieder das ursprüngliche Salz in schönen Krystallen.

II. 0,476 Grm. von einer andern Darstellung verloren bei 135° 0,058 Wasser.

	I.	II.
Wasser	12,12	12,18.

Von der Substanz $C_3H_5CaO_4 + H_2O$ trennt sich daher 1 Atom Wasser, denn unter dieser Voraussetzung sollte der Gewichtsverlust 12,5 pC. betragen.

Um zu erfahren, ob bei höherer Temperatur mehr als ein Atom Wasser von dem krystallisirten glycerinsauren Kalk getrennt werden kann, wurden 0,624 Grm. 2½ Stunden lang zu 160° erhitzt. Die Substanz war in Folge dieses hohen Wärmegrades stark aufgequollen, roch brenzlich und hatte eine schwach bräunliche Farbe angenommen. Der Gewichtsverlust betrug 0,081 Grm.; also wenig mehr als einem Atom Wasser entspricht. Dieser Versuch, sowie ein anderer, bei höherer Temperatur angestellter, zeigen, dafs der bei 140° getrocknete glycerinsaure Kalk = $C_3H_5CaO_4$ durch Erwärmen, ohne Zersetzung zu erleiden, kein Wasser mehr verlieren kann. Die Formel des wasserfreien Salzes ist daher wahrscheinlich $C_3H_5CaO_4$.

Die stark aufgequollene, auf kurze Zeit bis zu 170° erhitzt gewesene Verbindung zog Wasser mit grofser Begierde an; in ein Becherglas geworfen, das nicht mehr Wasser enthielt als während des Ausspühlens an den Seiten hängen geblieben war, fiel sie wie durch Magik zusammen, indem sie sich in der geringen Menge Wasser zu einer braunen klebrigen Flüssigkeit löste. Letztere erstarrte nach einigen Tagen zu einer fast festen Masse, die aus Krystallen von $C_3H_5CaO_4 + H_2O$ und einer braunen Schmiere bestand. Es scheint also, als ob der glycerinsaure Kalk bei hoher Temperatur vor seiner Zersetzung in eine gummiartige, leicht in Wasser lösliche Modification verwandelt wird. Aehnliches habe ich bei dem Zinksalz beobachtet.

Ein saures Kalksalz scheint nicht zu existiren. Aus einer Auflösung, die 3,622 Grm. glycerinsauren Kalk enthielt, wurde die Hälfte der Basis mit 0,798 Grm. Oxalsäure ausgefällt, das Filtrat von dem Niederschlag zur Syrupconsistenz abgedampft und unter eine Glocke über Schwefelsäure gestellt. Die nach mehreren Tagen gebildeten Krystalle wurden im luftleeren Raum getrocknet.

0,370 Grm. derselben zu 140° erwärmt, bis das Gewicht sich nicht mehr änderte, verloren 0,042 Grm. Wasser.

0,692 Grm. derselben Substanz in Wasser gelöst und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt gaben 0,238 Grm. kohlensauren Kalk.

In Procenten:

		Theorie nach der Formel $C_3H_5CaO_4 + H_2O$
Wasser	11,35	12,5
Calcium	13,7	13,98.

Diese Zahlen entsprechen offenbar dem neutralen Salz. Die dicke saure Mutterlauge von dieser Substanz gab nach wochenlangem Stehen über concentrirter Schwefelsäure keine Krystalle mehr.

Glycerinsaures Zinkoxyd. — Glycerinsäure wurde in der Wärme mit kohlensaurem Zinkoxyd bis zum Verschwinden der sauren Reaction digerirt und darauf von dem ungelösten kohlensauren Zink abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade durch Abdampfen concentrirt und zur Krystallisation hingestellt. Das glycerinsaure Zinkoxyd bildet eine farblose, lockere Substanz, die aus kleinen undeutlichen Krystallen besteht. Es löst sich leicht in kaltem und heifsem Wasser; dieser Auflösung entzieht Schwefelwasserstoff das Zink vollständig; denn Schwefelammonium gab, nachdem H_2S durchgeleitet, keine Fällung mehr.

0,290 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannten Substanz gaben 0,265 Grm. Kohlensäure und 0,113 Grm. Wasser.

In Procenten :

Kohlenstoff	24,92
Wasserstoff	4,32.

Die Formel $2\,(C_3H_5ZnO_4) + H_2O$ verlangt :

Kohlenstoff	24,55
Wasserstoff	4,09.

0,341 Grm. der obigen Verbindung, bis zum Constantbleiben des Gewichts bei 140° getrocknet, verloren 0,022 Grm. Wasser. Der Rückstand war weifs und sonst unverändert. Demnach verlieren 100 Theile 6,4 pC. Wasser.

Nimmt man an, dafs die Verbindung $2\,(C_3H_5ZnO_4) + H_2O$ ein Atom Wasser verliert, dann berechnen sich 6,1 pC.

0,214 Grm. der bei 140° getrockneten Substanz gaben 0,206 Grm. Kohlensäure und 0,075 Wasser.

0,4075 Grm. desselben Körpers gaben 0,121 Zinkoxyd.

Mithin berechnen sich für 100 Theile :

Kohlenstoff	26,23
Wasserstoff	3,89
Zink	23,83.

Die Formel $C_3H_5ZnO_4$ giebt :

Kohlenstoff	3	36	26,16
Wasserstoff	5	5	3,63
Zink	1	32,6	23,69
Sauerstoff	4	64	—
		137,6.	

Die bei 140° getrocknete Substanz, deren Analyse eben mitgetheilt wurde, setzte man nun einem höheren Wärmegrade aus.

0,341 Grm. der lufttrockenen Verbindung wurden zuerst bis zur vollkommenen Trockenheit zu 140° erhitzt und darauf eine Stunde einer Temperatur von 170° ausgesetzt.

Das so behandelte glycerinsaure Zinkoxyd hatte 0,059 Grm. an Gewicht verloren und sein Volumen war um das

fünf- bis sechsfache über das ursprüngliche vermehrt; auch hatte es eine bräunliche Farbe nebst brenzlichem Geruch angenommen. Es war also schon Zersetzung eingetreten und der Gewichtsverlust kann nicht allein von Wasser herrühren. — Das bis zu 170° erhitzt gewesene Salz wurde mit Wasser ausgekocht. Es blieb ein unlöslicher, flockig brauner Rückstand. Das Filtrat von diesem konnte bis zur Syrupconsistenz abgedampft werden, ohne dafs etwas auskrystallisirte. Unter der Luftpumpe trocknete es zu einer dem Anschein nach aus zwei Körpern bestehenden Masse ein. Der eine war weifs und pulverig, der andere bräunlich und gummiartig.

Der einfachste Ausdruck für das wasserfreie glycerinsaure Zinkoxyd ist daher $C_3H_5ZnO_4$.

Glycerinsaures Bleioxyd, $C_3H_5PbO_4$, läfst sich leicht nach folgendem Verfahren erhalten. In eine verdünnte Lösung der Säure trägt man nach und nach in kleinen Portionen gepulvertes reines Bleioxyd, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt. Sobald dieser Punkt erreicht ist filtrirt man schnell und wenn nöthig läfst man das Fitrat auf dem Wasserbade bis zum Krystallisationspunkt abdampfen. Einige Stunden nach dem Erkalten der concentrirten Flüssigkeit hat sich das verlangte Salz in weifsen, harten, krystallinischen Krusten an den Seiten des Gefäfses abgesetzt. Geglühtes Bleioxyd ist zu diesem Versuch brauchbar. War die angewandte Glycerinsäure zu concentrirt, dann scheidet sich schon während des Eintragens des Oxydes die Verbindung in der Form eines schweren weifsen Krystallpulvers ab. Das glycerinsaure Bleioxyd ist schwer in kaltem, jedoch ziemlich leicht in heifsem Wasser löslich; seine Lösung reagirt neutral oder schwach sauer und wird durch Ammoniak getrübt.

Das feste Salz mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre 70 Stunden zu 110° erhitzt, wurde nur sehr oberflächlich zersetzt. Kein besseres Resultat erhielt ich in einem

zweiten bei 145° und in einem dritten bei 170° angestellten Versuch. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Jodäthyls blieb ein brauner, sehr unerquicklich aussehender Rückstand. Höhere Temperaturen durfte man nicht anwenden, da sich das Bleisalz allein schon bei ungefähr 164° zersetzt.

0,535 Grm. glycerinsaures Bleioxyd über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,331 Grm. Kohlensäure und 0,119 Grm. Wasser.

0,52 Grm. derselben Substanz gaben 0,277 Bleioxyd.

Hieraus berechnete sich folgende Zusammensetzung:

				Gefunden.
Kohlenstoff	3	36	17,24	16,87
Wasserstoff	5	5	2,39	2,47
Blei	1	103,7	49,71	49,44
Sauerstoff	4	64	—	—
		208,7.		

Das glycerinsaure Bleioxyd konnte bis zu 140° ohne Gewichtsverlust oder sonst eine Veränderung zu erleiden erhitzt werden. Als man aber die Temperatur zu 165° erhöhte, färbte es sich braun und gab brenzlich riechende Dämpfe aus. Nachdem dasselbe $1^1/_2$ Stunden der Zersetzungstemperatur ausgesetzt gewesen und schon sehr verändert war, betrug doch sein Gewichtsverlust noch nicht so viel, als $^2/_3$ Atom Wasser entsprechen würde.

Versuche, die ich in der Absicht anstellte, um den Aether der Glycerinsäure zu bekommen, führten leider bis jetzt nicht zu dem gewünschten Resultat. Das Verhalten des Bleisalzes zu Jodäthyl ist schon erwähnt worden. Das Silbersalz konnte ich wohl darstellen, aber es zersetzte sich so leicht, dafs es weder zur Analyse noch zu andern Versuchen brauchbar war.

Vollkommen wasserfreie Glycerinsäure in absolutem Alkohol gelöst und durch die Flüssigkeit Salzsäuregas ge-

leitet, gab weder nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, noch nach dem Erhitzen zu 100° den gesuchten Aether. Auch durch Destilliren des glycerinsauren Kalks mit ätherschwefelsaurem Kali gelangte ich nicht zu dem gewünschten Ziel. Es ist wohl nicht nöthig, diese zeitraubenden Versuche näher zu beschreiben.

Die glycerinsauren Salze lassen sich also durch die allgemeine Formel $C_3H_5MO_4$, oder nach der gebräuchlicheren Schreibweise $C_6H_5MO_8$ darstellen. Die entsprechende Wasserstoffverbindung würde $C_3H_6O_4$ oder $C_6H_6O_8$ sein. Es bleibt mir hier nur noch übrig, ein paar Worte über die Entstehung der Säure zu sagen. Betrachtet man das Glycerin als einen den Alkoholen analogen Körper, dann läfst sich die Bildung der Glycerinsäure aus demselben der Erzeugung der Essigsäure aus dem Weinalkohol vergleichen.

$$\underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol}} + O_2 = \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$$

$$\underbrace{C_3H_8O_3}_{\text{Glycerin}} + O_2 = \underbrace{C_3H_6O_4}_{\text{Glycerinsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die glyoxylsauren und glycerinsauren Verbindungen sind homolog. Ob die Glycerinsäure ein- oder zweibasisch ist, mufs durch weitere Versuche entschieden werden.

Ueber die Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure;

von *Nicolaus Socoloff.*

Die Producte der Oxydation der einatomigen Alkohole sind längst bekannt; der gewöhnliche Alkohol C_2H_6O *) giebt zwei Oxydationsstufen: Aldehyd = C_2H_4O durch Austreten von zwei Aequivalenten Wasserstoff, und Essigsäure = $C_2H_4O_2$ durch Austreten von zwei Aequivalenten Wasserstoff und Fixirung von einem Aequivalent Sauerstoff.

In letzterer Zeit hat Wurtz nachgewiesen, dafs die zweiatomigen Alkohole bei der Oxydation ebenfalls Säuren geben, welche sich zu den Glycolen ganz ebenso, wie die Essigsäure zu dem Aethylalkohol verhalten. Aus dem Aethylglycol erhielt er auf diese Weise Glycolsäure **) und aus dem Propylglycol Milchsäure ***). Aufserdem beschrieb Debus ein zweiatomiges Aldehyd, das Glyoxal †), und eine zweibasische Säure, die Glyoxylsäure ††), welche er durch langsame Oxydation des einatomigen Alkohols erhalten hatte, die indefs, wahrscheinlich, aus zweiatomigem Alkohol sich bildeten: der Aethylalkohol verwandelt sich nämlich durch die Salpetersäure in Aethylglycol und dieses letztere gab bei fortgesetzter Oxydation die Producte, welche Debus studirt hat.

Es war nunmehr sehr interessant, die Producte der Oxydation eines dreiatomigen Alkohols, des Glycerins, zu unter-

*) C = 12, H = 1; O = 16 u. s. w.

**) Compt. rend. XLIV, 1306; diese Annalen CIII, 366.

***) Compt. rend. XLV, 306; diese Annalen CV, 202.

†) Diese Annalen CII, 20.

††) Diese Annal. C, 1.

suchen, und am einfachsten erschien es, mit der Einwirkung der Salpetersäure auf das Glycerin anzufangen, um so mehr, da wir nur zwei Angaben darüber besitzen, die sich aufserdem noch widersprechen. Nach Scheele*) nämlich geht das Glycerin nur nach sehr langem Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure über; nach Pelouze**) aber geschieht diese Umwandlung sehr leicht.

Es war leicht möglich, dafs die Oxalsäure das letzte Oxydationproduct des Glycerins mittelst Salpetersäure sei, und dafs dieser Säure noch andere Oxydationsstufen vorangehen, welche Voraussetzung mir denn auch der Erfolg bestätigt hat. Die Producte, welche dabei entstehen, hängen von der relativen Quantität der Salpetersäure und der Zeit ab, während welcher das Glycerin der Einwirkung der Säure ausgesetzt wird.

Das Glycerin, welches zu meinen Versuchen diente, verdankte ich der Güte des Herrn Tscheruchin. Es war auf einer Stearinsäurefabrik durch Abdampfen der wässerigen Flüssigkeit, welche man beim Verseifen des Talgs mittelst Alkohols gewinnt, erhalten. Es erschien in Form eines dünnen Syrups von schwach gelbbrauner Farbe und hinterliefs beim Verbrennen sehr wenig Asche; sein specifisches Gewicht wurde zu 1,115 bei 12,5 C. gefunden. Zur Oxydation bediente ich mich der gewöhnlichen Salpetersäure von 1,370 spec. Gewicht bei gleicher Temperatur.

Wenn man Glycerin mit einem grofsen Ueberschufs von Salpetersäure mischt, so beginnt bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction nach einigen Stunden; es entwickelt sich viel Gas und im Verlauf von einigen Tagen scheiden sich aus der Flüssigkeit Krystalle von Oxalsäure aus, welche als solche durch Bildung des, im Wasser und in Essigsäure un-

*) Crell's chemische Annalen. 1784. I, 100.
**) Annales de Chimie et de Physique [2] LXIII, 20.

löslichen, in Salzsäure indefs leicht löslichen Calciumsalzes und durch die andern bekannten Eigenschaften sich zu erkennen giebt.

Werden gleiche Theile Glycerin und Salpetersäure (dem Gewichte nach) gemischt, so vereinigen sich beide Flüssigkeiten, aufser einer geringen Erwärmung, ohne sichtbare Reaction; diese macht sich erst nach mehreren Stunden bemerkbar und verstärkt sich allmälig so, dafs sie zuletzt sehr heftig auftritt. Erhitzt man indefs die Mischung gleich Anfangs auf dem Sandbade, so werden die weifsen Dämpfe von Salpetersäure, die den Kolben Anfangs erfüllten, nach einigen Minuten durch rothbraune verdrängt. Ist diese Färbung ganz deutlich eingetreten, so entfernt man die Mischung vom Sandbade und läfst dieselbe ruhig stehen. Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Glycerin dauert fort, es scheiden sich bald aus der Flüssigkeit Gasblasen aus, welche sich schon nach einigen Augenblicken stürmisch vermehren. Aus diesem Grunde erwärmte ich nie mehr als 200 Grm. auf Einmal von der Mischung. Die grofse Quantität der sich entwickelnden salpetrigen Dämpfe macht bald einem farblosen Gase (wahrscheinlich Kohlensäure) Platz und die Gasentwickelung hört nach Verlauf von einer halben Stunde auf. Schüttelt man indefs die Flüssigkeit, so steigt wieder eine Menge kleiner Gasblasen auf, was auch nach vollkommener Abkühlung der Flüssigkeit, sogar am andern Tage noch, bemerkbar ist.

Die auf diese Weise erhaltene saure Flüssigkeit wurde mit in Wasser fein vertheilter Kreide gesättigt und filtrirt. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag enthielt aufser der im Ueberschufs zugesetzten Kreide und einer kleinen Quantität gebildeten oxalsauren Kalks noch eine organische Säure, deren Calciumsalz in Essigsäure löslich, in Wasser indefs unlöslich ist.

Das an der Luft sich leicht bräunende Filtrat wurde so

lange mit dünner Kalkmilch versetzt, bis eine davon abfiltrirte Probe keinen Niederschlag mehr mit Kalkwasser gab. Der hierdurch entstandene amorphe voluminöse Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser etwas ausgewaschen und darauf stark ausgepreßt. Mit Wasser angerieben und durch Kohlensäure zersetzt gab er eine Lösung, welche beim Abdampfen ein amorphes, in Wasser leicht, in Alkohol unlösliches Salz hinterließ.

Das vom Kalkmilchniederschlag abgeschiedene Filtrat wurde mit Kohlensäure behandelt, um den Ueberschuß an Kalk zu entfernen, und auf dem Sandbade bis zur Krystallisation abgedampft. Der nach der Abkühlung der Flüssigkeit entstehende Krystallbrei wurde mit einem oder zwei Volumen Alkohol gemischt und an einem kühlen Ort stehen gelassen. Das hierdurch ausgeschiedene Salz wurde am andern Tage auf dem Filter gesammelt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit wurden mit Wasser gemischt und der Alkohol abdestillirt. Der zurückbleibende, in Alkohol und Wasser leicht, in Aether unlösliche Rückstand wurde mit Wasser verdünnt, mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, bis zum völligen Ausscheiden des Kalks, versetzt und die alkalisch reagirende Flüssigkeit abfiltrirt, hierauf mit Salpetersäure neutralisirt und abgedampft; die beim Erkalten der Flüssigkeit sich ausscheidenden Krystalle von Salpeter wurden durch Abfiltriren entfernt. Die zurückbleibende syrupdicke Mutterlauge gab mit einer starken Lösung von saurem schwefligsaurem Natron versetzt nadelförmige Krystalle, welche mit Wasser ausgewaschen, zwischen Fließpapier ausgepreßt, beim Erhitzen auf Platinblech zuerst schmelzen, später verkohlen und daher wahrscheinlich eine Aldehydart enthalten.

Die schwach gelb gefärbten Krystalle, welche durch Alkohol ausgeschieden wurden, zeichneten sich durch die ursprüngliche

Flüssigkeit mit Kreide gesättigt und mit Kalkmilch gefällt worden war, stellen ein Calciumsalz einer neuen Säure dar, die ich *Glycerinsäure* nennen will. Das Salz, um es zu reinigen, wurde in kochendem Wasser aufgelöst, worauf beim Abkühlen der Lösung sich dasselbe in farblosen, durchsichtigen, deutlich krystallinischen, warzenförmig gruppirten Blättchen ausscheidet. Wird das Salz durch Krystallisation aus einer in kochendem Wasser gesättigten Lösung erhalten, so erscheint es in Gestalt vollkommen weifser, undurchsichtiger Krusten, die dem milchsauren Kalk aufserordentlich ähnlich sind. Am deutlichsten ausgebildete Krystalle wurden durch Vermischen einer nicht sehr concentrirten kochendheifsen wässerigen Lösung des Salzes mit einem gleichen Volum heifsen Alkohol erhalten. Dieselben besitzen einen starken Glimmerglanz und sind wahrscheinlich durch Combination eines monoklinoëdrischen Prismas ∞P mit der sehr stark entwickelten basischen Endfläche $0P$ und zwei anderen Endflächen $\infty P \infty$ und $(\breve{\infty} P \breve{\infty})$ gebildet. Durch Verkürzung der Hauptaxe sind die Krystalle immer sehr tafelförmig entwickelt, was die nöthigen Messungen ganz unmöglich machte. Mit der Loupe oder unter dem Mikroscop betrachtet haben sie die Form von durch die drei Endflächen gebildeten rectangulären Tafeln, deren alle vier Winkel durch die Flächen des Hauptprismas abgestumpft sind; oder sie erscheinen, was selbst noch häufiger eintritt, in Gestalt von Rhombenblättchen, gebildet durch die Combination des Hauptprismas mit der basischen Endfläche. Die zwei spitzeren Winkel dieser Blättchen sind sehr oft durch eine Seitenendfläche und die zwei stumpferen durch die andere Seitenendfläche gerade abgestumpft.

Das Salz ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in warmem, unlöslich in Alkohol und Aether. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es zuerst, bläht sich dann sehr

stark auf, verbreitet einen Geruch der brennenden Weinsteinsäure ähnlich, brennt, angezündet, mit rufsender Flamme und wird endlich nach langem Glühen grauweifs. Die kalt gesättigte wässerige Lösung des Salzes wird von keiner der gewöhnlichen Reagentien gefällt, das basisch-essigsaure Bleioxyd ausgenommen. Eben so wenig entsteht ein Niederschlag oder selbst eine Trübung mit der Lösung des Kalks in Zuckerwasser. Der durch basisch-essigsaures Bleioxyd erzeugte schwere Niederschlag ist leicht in Essigsäure, schwer in kochendem Wasser löslich; aus der letzten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein halb geschmolzenes basisches Salz aus.

Die Krystalle des glycerinsauren Kalks sind luftbeständig. Ueber Schwefelsäure gestellt verlieren sie nichts am Gewicht. Bei 100° geben sie aufserordentlich langsam Wasser ab und werden sie undurchsichtig; bei 120° entwässern sie sich etwas leichter, obgleich immer sehr langsam und zersetzen sich dabei allmälig, was durch die anfangs gelbe, später braune Farbe angedeutet wird. Die Zusammensetzung des Salzes wurde durch folgende Analysen bestimmt, welche zugleich die Reinheit der Präparate von verschiedenen Darstellungen bestätigten.

1) 0,6410 Grm. lufttrockenen, durch Fällung mit Alkohol erhaltenen Salzes verloren, über Schwefelsäure gestellt, nichts an Gewicht und gaben, nach dem Verbrennen im Platintiegel und Behandeln mit Schwefelsäure, 0,3044 Grm. schwefelsauren Kalk.

0,4807 Grm. desselben Salzes gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,4437 Grm. Kohlensäure und 0,2163 Grm. Wasser.

2) 0,5582 Grm. lufttrockenen, aus Wasser krystallisirten Salzes verloren über Schwefelsäure nichts an Gewicht und gaben 0,2658 Grm. schwefelsauren Kalk.

0,7229 Grm. desselben Salzes gaben, mit chromsaurem

Bleioxyd verbrannt, 0,6668 Grm. Kohlensäure und 0,3276 Grm. Wasser.

3) 0,6327 Grm. lufttrockenen Salzes gaben 0,3018 Grm. schwefelsauren Kalk.

4) 0,6797 Grm. lufttrockenen Salzes gaben 0,3217 Grm. schwefelsauren Kalk.

5) 0,5291 Grm. lufttrockenen Salzes gaben 0,2476 Grm. schwefelsauren Kalk.

6) 0,5916 Grm. lufttrockenen Salzes gaben 0,2832 Grm. schwefelsauren Kalk.

7) 0,4123 Grm. lufttrockenen Salzes gaben 0,1956 Grm. schwefelsauren Kalk.

8) 0,4977 Grm. lufttrockenen Salzes gaben 0,2367 Grm. schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8
Kohlenstoff	25,17	25,12	—	—	—	—	—	—
Wasserstoff	5,00	5,03	—	—	—	—	—	—
Calcium	13,97	14,01	14,03	13,92	14,00	14,03	13,97	13,99.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$C_3H_7CaO_5,$$

welche sich in folgender Weise mit dem Mittel der Analysen vergleicht :

		berechnet		gefunden
3 Aeq.	Kohlenstoff	36	25,17	25,15
7 „	Wasserstoff	7	4,90	5,02
1 „	Calcium	20	13,99	13,99
5 „	Sauerstoff	80	55,94	—
		143	100,00.	

Die Abwesenheit des Stickstoffs wurde durch folgende qualitative Versuche bestimmt. Eine Probe der Substanz in einem Probirröhrchen mit Natronkalk erhitzt gab keine Ammoniakdämpfe. Der Rückstand gab beim Auflösen in Schwefel-

säure und Versetzen mit schwefelsaurem Eisenoxydul keine Reaction auf die Oxydationsstufen des Stickstoffs. Eben so wenig trat ein blauer Niederschlag, oder selbst nur eine blaue Färbung ein, wenn die Substanz nach dem Glühen mit Natrium in Wasser aufgelöst und mit Eisenoxydoxydullösung und Salzsäure versetzt wurde.

Das analysirte Salz enthielt ein Aequivalent Krystallisationswasser, welches man durch Erhitzen nicht vollkommen entfernen kann, ohne dasselbe zu zersetzen, wie man aus den Analysen des weiter unten beschriebenen Barytsalzes und aus folgenden annähernden Bestimmungen ersehen kann. Beim Erhitzen des Salzes zuerst bei 100°, später bei 140 und 160°, bis es anfängt sich gelb zu färben, erhielt ich 10,97 pC. Krystallisationswasser und das trockene Salz enthielt 15,75 pC. Calcium. Die Formel des wasserfreien Salzes $C_3H_5CaO_4$ verlangt 16,00 pC. Calcium und die Formel des wasserhaltigen, $C_3H_5CaO_4 + H_2O$, 12,59 pC. Wasser.

Um die freie Säure zu erhalten, wurde das Kalksalz sowohl mit Schwefelsäure, als auch mit Oxalsäure möglichst genau zersetzt und der im ersten Fall gebildete Gyps durch Alkohol vollständig entfernt. Die filtrirten Lösungen wurden im Wasserbade abgedampft und die erhaltenen dickflüssigen Massen zur Entfernung des etwa ungelöst gebliebenen Calciumsalzes, das vielleicht im Ueberschufs vorhanden sein konnte, in Alkohol gelöst, filtrirt, mit Wasser versetzt und wieder möglichst stark im Wasserbade abgedampft. Die auf diese Weise in beiden Fällen erhaltene Säure wollte weder an der Luft, noch neben Schwefelsäure gestellt, selbst nach Verlauf von mehreren Wochen, krystallisiren, und stellte eine farblose Flüssigkeit von der Consistenz eines sehr dicken Syrups dar, von stark saurem Geschmack, welche kohlensaure Salze unter Aufbrausen zersetzt, sich mit Wasser und Alkohol unter allen Verhältnissen mischt, aber unlöslich in

Aether ist. Beim Erhitzen stöfst sie saure Dämpfe aus, die angezündet mit rufsender Flamme brennen.

Zur Darstellung des Baryumsalzes wurde die freie Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, bis zum Kochen erhitzt, filtrirt und die Flüssigkeit etwas abgedampft. Mit Alkohol versetzt schieden sich grofse, sehr dichte kugelförmige Aggregate des Salzes aus, die aus concentrisch gruppirten Blättchen bestanden, deren Form nicht bestimmt werden konnte. Das Salz ist in Wasser, besonders in kochendem, sehr leicht löslich, unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es ohne stark aufzublähen und brennt sich sehr schwer weifs. Aus seinen Lösungen scheidet es sich wasserfrei aus, enthält aber dennoch eine unbedeutende Quantität Wasser, die nur schwer zu entfernen ist. Seine Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen bestimmt:

1) 0,5404 Grm. lufttrockenen Salzes verloren über Schwefelsäure gestellt 0,0028 Grm. Wasser. Beim Erhitzen bis 100°, später bei einer Temperatur, die nach und nach bis auf 160° gesteigert ward, verlor das Salz noch weitere 0,0089 Grm. und gab nach dem Glühen im Platintiegel und Behandeln mit Schwefelsäure 0,3544 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,4101 Grm. desselben bei 160° getrockneten Salzes gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,3094 Grm. Kohlensäure und 0,1133 Grm. Wasser.

2) 0,5673 Grm. lufttrockenen Salzes von einer anderen Darstellung verloren über Schwefelsäure 0,002 Grm. Wasser und beim Erhitzen bis 160° 0,0085 Grm. und gaben 0,3738 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 0,4906 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bis 160° erhitzt 0,0108 Grm. Wasser und gaben 0,3217 Grm. schwefelsauren Baryt.

4) 0,6029 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bis 160° erhitzt 0,0116 Grm. Wasser und gaben 0,4006 Grm. schwefelsauren Baryt.

Das bis auf 160° erhitzte Salz enthält in 100 Theilen:

Kohlenstoff	20,58	—	—	—
Wasserstoff	3,07	—	—	—
Baryum	39,41	39,47	39,43	39,49.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_3H_5BaO_4,$$

welche sich in folgender Weise mit dem Mittel der Analysen vergleicht:

		berechnet		gefunden
3 Aeq.	Kohlenstoff	36	20,75	20,58
5 „	Wasserstoff	5	2,88	3,07
1 „	Baryum	68,5	39,48	39,45
4 „	Sauerstoff	64	36,89	—
		173,5	100,00.	

Die hohe, bis zu 160° gesteigerte Temperatur, welche nöthig wurde, um die kleine Quantität Wasser aus dem Salze zu entfernen, war ohne Zweifel durch die Beimischung eines wasserhaltigen Salzes bedingt. Der Verlust an Wasser stellte sich bei vier verschiedenen Versuchen zwischen 1,9 bis 2,2 pC. und im Mittel zu 2,0 pC. heraus. Ein Salz aber, selbst mit einem halben Aequivalent Krystallisationswasser, mufs 4,9 pC. Wasser geben.

Die Zusammensetzung der freien Glycerinsäure wird folglich durch die Formel $C_3H_6O_4$ ausgedrückt. Also steht sie zum Glycerin in demselben Verhältnisse, wie die Essigsäure zum gewöhnlichen Alkohol und die Milchsäure zum Propylglycol. Alle drei Säuren bilden sich aus entsprechenden Alkoholen durch Austreten von zwei Aequivalenten Wasserstoff und durch Fixiren von einem Aequivalent Sauer-

stoff, was durch folgende Zusammenstellung der Formeln dargestellt ist:

Aethylalkohol	C_2H_6O	giebt	$C_2H_4O_2$	Essigsäure,
Aethylglycol	$C_2H_6O_2$	„	$C_2H_4O_3$	Glycolsäure,
Aethylglycerin	$C_2H_6O_3$	mufs geben	$C_2H_4O_4$ *)	eine der Glycerinsäure homologe Säure;
Propylalkohol	C_3H_8O	giebt	$C_3H_6O_2$	Propionsäure,
Propylglycol	$C_3H_8O_2$	„	$C_3H_6O_3$	Milchsäure,
Propylglycerin	$C_3H_8O_3$	„	$C_3H_6O_4$	Glycerinsäure.

Die procentische Zusammensetzung der Glycerinsäure und besonders ihrer Salze weicht nur wenig von der Zusammensetzung der Schleim- und Zuckersäure und ihren neutralen Salzen ab, wie z. B. folgende Zusammenstellung der Zusammensetzungen des glycerinsauren Baryts und des zuckersauren Baryts zeigen:

	Glycerinsaurer Baryt			Zuckersaurer Baryt	
C_3	36	20,75	C_6	72	20,87
H_5	5	2,88	H_8	8	2,32
Ba	68,5	39,48	Ba_2	137	39,71
O_4	64	36,89	O_8	128	37,10
	173,5	100,00		345	100,00.

*) In seiner ersten Abhandlung über die Oxydationsproducte des Alkohols (diese Annalen C, 1) giebt Debus zwar dieselbe Formel für die Glyoxylsäure an; ich glaube aber, die von ihm später gegebene Formel $C_2H_2O_4$ drückt die Zusammensetzung dieser Säure erst ganz richtig aus. Sie ist eine zweibasische Säure und die Aethylglycerinsäure mufs einbasisch sein. Uebrigens aus Gründen, die ich später entwickeln will, halte ich die Existenz von mehreren Säuren, die bei der Oxydation von verschiedenen Alkoholen entstehen und bei ganz gleicher elementarer Zusammensetzung von verschiedener Natur sind, für höchst wahrscheinlich. Ich vermuthe auch die Existenz der sogenannten *Aldehydsäure*, d. h.: einer Säure, die eine intermediäre Oxydationsstufe des Alkohols ist und zwischen Aldehyd und Essigsäure steht.

Die Verschiedenheit der Glycerinsäure von den beiden genannten Säuren wird dennoch durch die Ergebnisse der Analysen dargethan, die nämlich bezüglich des Wasserstoffgehalts schwerlich einen Zweifel zulassen. Auch in ihren Eigenschaften unterscheiden sich die freien Säuren, wie auch ihre Salze, wesentlich von einander. Die Schleimsäure z. B. ist sehr schwer in Wasser löslich, wogegen die Glycerinsäure sich aufserordentlich leicht löst. Dieselbe Verschiedenheit findet auch bei ihren Baryum- und Calciumsalzen statt, denn die neutralen Salze der Schleim- und Zuckersäure sind in Wasser kaum, die glycerinsauren leicht löslich; auch die Quantität des Krystallisationswassers ist bei diesen Salzen meistens verschieden.

Die Glycerinsäure ist aber wahrscheinlich identisch mit der Säure, die Döbereiner*) bei der Oxydation des Glycerins mit Platinmoor beobachtet hat. Derselbe hat die Säure in unreinem Zustande gehabt und, ohne ihre Zusammensetzung durch Analysen zu bestimmen, gelangte er zu der unrichtigen Formel $C_6H_4O_6$ (auf gewöhnliche Weise geschrieben), indem er dieselbe von der des hypothetisch wasserfreien Glycerins für die ebenfalls wasserfreie Säure ableitete. Gmelin**) hält es für wahrscheinlich, dafs die von Döbereiner beobachtete Säure mit der Metacetonsäure identisch sei.

Die Essigsäure, durch Oxydation aus einatomigem Alkohol entstanden, ist einbasisch; die Glycolsäure und Milchsäure, welche sich von zweiatomigen Alkoholen ableiten lassen, sind ebenfalls einbasisch, wenn man ihnen einfache, nicht verdoppelte Formeln giebt; die Glycerinsäure, aus dreiatomigem Alkohol entstanden, ist auch einbasisch. Jede dieser Säuren

*) Journ. für pract. Chemie XXVIII, 499.

**) Handbuch der Chemie, 4. Aufl., V, 175.

enthält also nur ein Aequivalent solchen Wasserstoffs, welches bis jetzt durch ein Metall ersetzt werden konnte *). Die Glycolsäure und Milchsäure enthalten aber selbst bei nicht verdoppelten Formeln wahrscheinlich mehr als ein Aequivalent Wasserstoff, welches aus ihnen durch Copulation ausgeschieden werden kann, d. h. ohne ihre chemische Structur wesentlich zu verändern. Bei der Bildung von Benzoglycol- und Benzomilchsäure z. B. treten zwei Aequivalente Wasserstoff und ein Aequivalent Sauerstoff als Wasser aus und das Product bleibt doch eine einbasische Säure. Die Glycol- und Milchsäure mit ihren nicht verdoppelten Formeln verhalten sich also in diesem Fall wie wahre zweibasische Säuren. Bei diesen beiden Säuren, glaube ich, ersieht man deutlich einen Unterschied zwischen Metallwasserstoff und Copulationswasserstoff, was bei den anderen Säuren bis jetzt nicht deutlich war. Bei dieser Annahme ist die Verdoppelung der Formeln für die Milchsäure und ihre Homologe ganz überflüssig, um so mehr, da diese Verdoppelung, obgleich sie von mehreren Chemikern angenommen ist, doch nicht alle Schwierigkeiten für die Erklärung des Verhaltens dieser Säuren unter verschiedenen Umständen entfernt; mit Hülfe dieser Hypothese werden zwar einige Schwierigkeiten beseitigt, dagegen stellen sich wieder andere ein. Ich hoffe, dafs weitere Untersuchungen über die Glycerinsäure noch deutlicher meine Meinung unterstützen werden; weil in dieser Säure *drei* Aequivalente Wasserstoff sein müssen, welche ausgeschieden werden können, ohne sie in eine andere chemische Reihe überzuführen. Ungeachtet diese Säure nur eine Reihe von Salzen, *einbasische*, liefert,

*) Die Milchsäure sowohl, wie die Glycerinsäure geben mit Aetzkalk- und Barytlösungen in Zuckerwasser keine Salze, die mehr Basis enthalten, als die gewöhnlichen neutralen Salze.

muſs sie mit der Formel $C_3H_6O_4$ sich dennoch als eine dreibasische verhalten.

Gegenwärtig setze ich die Untersuchungen über die Glycerinsäure sowohl, als auch die der andern Oxydationsproducte des Glycerins, welche ich in obiger Abhandlung nur angedeutet habe, fort. Auch die von mir begonnenen Untersuchungen über die Oxydationsproducte von andern Körpern, die als mehratomige Alkohole angesehen werden; z. B. des Mannits, Zuckers, versprechen mir eine tiefere Einsicht in ihre chemische Natur.

Kleinere Mittheilungen;

von Dr. *Hugo Schiff*,
Privatdocent in Bern.

1) Bildung von Vivianit im lebenden Thierkörper.

Auf das Vorkommen von Vivianit im Thierkörper ist schon früher in einer auch in diesen Annalen LXII, 382 mitgetheilten Abhandlung von Schlofsberger aufmerksam gemacht worden. Dieser Forscher fand Vivianit im Magen eines Straufses, als Bedeckung mehrerer eiserner Nägel, die sich daselbst vorfanden, und welche zweifelsohne die Veranlassung zur Bildung gedachten Minerals gegeben haben. Schlofsberger bespricht bei dieser Gelegenheit die auf Verbandstücken eiternder Wunden öfters wahrnehmbare blaue Färbung, und glaubt, dafs diese ebenfalls auf einer Vivianitbildung beruhen möchte.

Durch Herrn Herm. Demme bin ich vor kurzer Zeit in den Besitz einer kleinen Quantität dieser blauen Substanz gekommen. Dieselbe war aus der Verbandleinwand und dem Eiter einiger Krebswunden ausgewaschen, und, da sie sich sehr schnell zu Boden setzt, durch öfteres Aufschwämmen von anhängenden Verunreinigungen befreit worden.

Bei Untersuchung der Substanz stellte sich heraus, dafs dieselbe anorganischer Natur sei, im Gegensatz zu den Vermuthungen anderer Forscher, welche sie für eine Cyanverbindung oder gar für Indigo gehalten hatten.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat schied sich Eisenoxyd und Eisenoxydul ab. Das Filtrat der in Wasser aufgelösten Schmelze liefs von Säuren nur Phosphorsäure nachweisen.

Beim Erhitzen der Substanz gab dieselbe Wasser aus, nahm eine rothe Farbe an und schmolz vor dem Löthrohr zu einer schwarzen glänzenden Masse. Eine characteristische Form war selbst unter dem Mikroscop nicht zu erkennen, indessen läfst das physikalische und chemische Verhalten nicht daran zweifeln, dafs die betreffende Substanz wirklich Vivianit (Blaueisenerde) ist, und es wäre diefs somit der erste Fall des Nachweises von Vivianit im *lebenden* Thierkörper, wobei die Veranlassung zur Bildung nicht in von aufsen zugeführten Materialien gesucht werden kann.

2) Bestandtheile zweier Termitennester.

Durch Hrn. Zollinger wurden der hiesigen Anatomie zwei Termitennester aus Java zugesandt, und ich verdanke der Direction einige Stücke beider Nester, womit ich eine chemische Analyse vornahm. Die Nester bestehen aus kleinen Stückchen

Holz und Eisenthon, welche Baumaterialien durch ein Mundsecret der Termiten verkittet sind. Besonders deutlich wahrnehmbar ist diese Verkittung an dem einen Nest; dieses bildet eine sehr leichte poröse Masse, welche in ihrem Aeufseren sehr an das Ansehen der Blitzröhren erinnert; diese Aehnlichkeit wird dadurch noch auffallender, dafs die Wände ganz mit kleinen rundlichen Erhöhungen besetzt sind, wodurch die Masse das Ansehen einer Sandsteinconcretion darbietet. Sie gab ein hellgelbes Pulver, welches nach dem Verbrennen eine etwas dunkeler gefärbte Asche hinterliefs.

0,862 Grm. lufttrockener gepulverter Substanz, welche zu einer Analyse genommen wurden, lieferten :

Wasser	0,113,	in 100 Theilen	13,11
Organische Substanz	0,627		72,74
Kieselsäure	0,044		5,10
Eisenoxyd u. Thonerde	0,043		4,87
Kalk	0,029		3,39
Natron	0,006		0,69.
	0,861		99,90.

Das andere Nest bildete eine bedeutend festere Masse von etwa doppelt so hohem spec. Gewicht. Sie war nicht porös, hatte eine dunkeler gelbe Farbe und brannte sich beim Glühen ziegelroth. Zum gröfsten Theil aus einem Eisenthon bestehend, gab sie beim Anhauchen den bekannten Thongeruch.

1,737 Grm. lufttrockener Substanz lieferten :

Wasser	0,160,	in 100 Theilen	9,21
Organische Substanz	0,240		13,81
Kieselerde	0,650		37,42
Eisenoxyd u. Thonerde	0,655		37,71
Kalk	0,008		0,46
	1,713		98,61.

Aufserdem noch geringe Mengen von Mangan, Alkalien und Kohlensäure.

3) Krystallisation übersättigter Lösungen.

Ueber die bei übersättigten Lösungen vieler Salze unter gewissen Umständen plötzlich eintretende Krystallisation sind in den letzten Jahren verschiedene Versuchsreihen angestellt worden, aus denen hervorzugehen scheint, dafs das Uebersättigtsein der Lösungen auf der Bildung eines löslicheren Salzes von geringerem Wassergehalt beruht. Ueber die Ursache jedoch der plötzlichen Krystallisation resp. des plötzlichen Uebergangs des löslicheren Salzes in das gewöhnliche Salz hat man bis jetzt nur Vermuthungen aufstellen können. In Betreff der Ansicht, dafs die Krystallisation durch eine locale Wasserentziehung eingeleitet werde, habe ich einige Versuche angestellt, die ich hier mittheile. Durch den Kork eines weithalsigen Kochfläschchens wurde eine unten mit Blase verschlossene Röhre geführt. Im Fläschchen befand sich eine stark übersättigte Glaubersalzlösung, in welche das mit Blase verbundene Ende der Röhre etwa einen halben Zoll tief eintauchte. Wurde nun Weingeist in die Röhre gegeben, so konnte derselbe der Glaubersalzlösung lange Zeit hindurch Wasser entziehen, ohne dafs Krystallisation eingetreten wäre. Nach einiger Zeit bewirkt der zur Lösung übertretende Weingeist eine Krystallisation von Salz mit 7 Aeq. Wasser, die Lösung bleibt dabei aber immer noch stark übersättigt. Wurde in die Röhre ein kleines Gefäfs mit Chlorcalcium gehängt, so konnte das Chlorcalcium durch Wasserentziehung ganz zerfliefsen, ohne dafs letztere Krystallisation bewirkte. Im Anschlufs an Loewel's frühere

Versuche glaube ich aus vorstehenden Daten schliefsen zu können, dafs die Ursache der plötzlichen Krystallisation nicht in einer Wasserentziehung zu suchen ist.

In Bezug auf die in neuerer Zeit von Loewel vertretene Ansicht, dafs der Zutritt der Luft, entweder durch eine Druckvergröfserung oder durch Zuführung von Staub, die Krystallisation einleite, habe ich folgende Versuche angestellt. Das Kölbchen, in welchem die übersättigte Lösung erkaltete, wurde mit einer Manometervorrichtung verbunden und nach etwa 12 Stunden eine Vergröfserung des Drucks durch Nachgiefsen von Quecksilber hervorgebracht; es wurde hierdurch keine Krystallisation bewirkt; wohl aber trat sie in einigen Fällen ein, wenn das Quecksilber so rasch nachgegossen wurde, dafs ein starker Luftstrom (also Luft, die schon vorher mit der Lösung in Berührung war) auf eine kleine Stelle der Oberfläche traf, und verbreitete sich in diesen Fällen die Krystallisation von jener Stelle aus radial durch die ganze Flüssigkeit. — Wurde das Gefäfs, aus welchem durch Kochen der Lösung ein Theil der atmosphärischen Luft ausgetrieben worden, mit Blase verschlossen, so trat in den meisten Fällen keine Krystallisation ein, wenn man die Luft langsam durch ein sehr feines Löchelchen zutreten liefs und den Luftstrom auf die Gefäfswand richtete; immer aber trat sie ein, wenn man den Luftstrom durch eine nur wenig gröfsere Oeffnung direct auf die Oberfläche der Flüssigkeit leitete, also ganz dem vorigen Versuche entsprechend. Einige Male beobachtete ich, dafs schon bei der blofsen Berührung der Blase Krystallisation eintrat; fast immer fand diefs statt, wenn, wie bei der zuerst beschriebenen Vorrichtung, die Blase mit der Flüssigkeit in Berührung war, und diefs selbst dann, wenn ich durch Einreiben der Blase mit Fett und Oel alle endosmotischen Vorgänge entfernte.

Wird in einer übersättigten Lösung von Natriumsulfat ein Niederschlag von Baryumsulfat hervorgebracht, ohne dafs dabei die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung kommt, so tritt hierdurch *keine* Krystallisation ein. Mittelst der oben beschriebenen Vorrichtung ist dieser Versuch sehr leicht anzustellen.

Im Allgemeinen glaube ich bemerkt zu haben, dafs die Empfindlichkeit der Lösung mit dem Grade der Uebersättigung wächst. Ich konnte z. B. bei mäfsig übersättigten Lösungen die als Verschlufs der eintauchenden Röhre dienende Blase mit einer vorher ausgeglühten Nadel durchstechen, mittelst Saugen am oberen Ende der Röhre die übersättigte Lösung in einem feinen Strahl aus der gemachten Oeffnung hervortreten lassen, die heraufgesogene Flüssigkeit durch Gegendruck wieder in das Kochfläschchen hinabdrücken und diefs mehrmals wiederholen, ohne hierdurch Krystallisation zu bewirken. Dieser Versuch gelang jedoch nicht, wenn dieselbe Lösung soweit übersättigt wurde, dafs sie beim Erkalten Salz mit 7 Aeq. Krystallwasser absetzte.

Eine plötzliche Erschütterung, z. B. starkes Klopfen auf den Tisch, bringt oft Lösungen zum Krystallisiren, auf welche Schütteln ohne Wirkung ist.

Aus meinen vielfach wiederholten Versuchen kann ich den Schlufs ziehen, dafs eine Wasserentziehung bestimmt nicht die Ursache der plötzlich eintretenden Krystallisation übersättigter Lösungen ist; ferner, dafs die Krystallisation auch eintreten kann, ohne dafs die Lösung mit der äufseren Luft resp. mit in derselben enthaltenen Körperchen in Berührung kommt.

4) Darstellung krystallinischen Chromoxyds.

Auf ähnliche Weise, wie man durch Zusammenschmelzen von Eisenvitriol und Kochsalz krystallinisches Eisenoxyd erhält, habe ich bereits vor längerer Zeit versucht, auch ein krystallinisches Chromoxyd darzustellen. Ein Gemisch von gleichen Gewichtstheilen gepulverten Kaliumbichromats und Kochsalzes wurde in einem hessischen Tiegel mit einer Lage Kochsalz überdeckt und einer heftigen Rothglühhitze ausgesetzt. Man läfst den Tiegel langsam im Ofen erkalten und legt ihn dann in eine gröfsere Schale mit heifsem Wasser, worin sich die Schmelze unter Zurücklassuug des Chromoxyds auflöst. Das so erhaltene krystallinische Oxyd hat einen den Goldkäferflügeldecken vergleichbaren Glanz und könnte vielleicht zum Bronziren technische Anwendung finden; von Säuren wird es kaum angegriffen, nur schwierig von schmelzendem Salpeter. Das specifische Gewicht fand ich = 2,6(?). Da selbst heifse concentrirte Schwefelsäure auf das so dargestellte Chromoxyd nicht von Einwirkung ist, so könnte man, da sich stets noch eine ziemliche Menge Chromsäuresalz in der Schmelze befindet, letztere in Stücke zerschlagen, in einer Retorte mit einem Gemisch von rauchender und concentrirter Schwefelsäure übergiefsen, und auf diese Weise Chromylchlorid $Cr_2O_2Cl_2$ als Nebenproduct gewinnen. Wie wir letzteres zur Darstellung von ausgezeichneten Chromoxydkrystallen verwerthen können, ist uns durch Wöhler gelehrt worden.

Durch Zusammenschmelzen von Alaun und Kochsalz krystallinische Thonerde zu erhalten, ist mir nicht gelungen.

5) Ein saures Magnesiumsulfat.

Heifse concentrirte Schwefelsäure löst eine ziemliche Quantität entwässerten Bittersalzes und bildet damit bei vollständiger Sättigung eine Flüssigkeit von syrupöser Consistenz. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich stark glänzende, verschoben sechsseitige Tafeln aus, welche, über Schwefelsäure auf einem porösen Ziegelstein getrocknet, als wasserfreies Magnesiumbisulfat erkannt wurden.

Bei der Analyse ergaben 0,653 Grm. Substanz 1,411 Grm. Baryumsulfat = 0,5808 SO_4 und 0,340 Grm. Magnesiumpyrophosphat = 0,0732 Mg.

		Berechnet	Gefunden
SO_4	96	88,1	88,9
Mg	12	11,0	11,2
H	1	0,9	—
	109	100,0.	

Beim Glühen des Salzes entweicht Schwefelsäure und es bleibt neutrales Salz zurück.

Das Salz zieht mit Begierde Wasser aus der Luft an, und zerlegt sich damit in freie Schwefelsäure und in gewöhnliches Bittersalz.

Bildung und Zersetzung unserer Verbindung können wir uns durch die Gleichung:

$$S\overset{Mg}{Mg}O_4 + S\overset{H}{H}O_4 = S\overset{Mg}{H}O_4 + S\overset{H}{Mg}O_4$$

zur Anschauung bringen.

In Salzsäure und Salpetersäure löst sich das entwässerte Bittersalz in ziemlich reichlicher Menge; indessen konnte ich aus keiner dieser Lösungen das saure Salz erhalten.

6) Einige Reactionen des Phosphorsuperchlorids.

Zur Vervollständigung einiger früher von mir über diesen Gegenstand gegebenen Mittheilungen (diese Annalen CII, 111) mögen hier noch folgende Notizen eine Stelle finden.

Bei Einwirkung des Superchlorids auf Chromsäure entsteht Phosphorylchlorid $POCl_3$ und Chromylchlorid $Cr_2O_2Cl_2$. Hierbei entsteht zugleich durch secundäre, bereits in der gedachten Abhandlung beschriebene Reaction des Chromylchlorids auf das überschüssige Phosphorchlorid noch Chromchlorid. Dieselben Producte entstehen, wenn man statt der Chromsäure Kaliumchromat in Anwendung bringt.

Auf Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan- und Ferrocyan-Kalium wirkt Phosphorchlorid nicht ein, wenn die Substanzen völlig trocken und das Chlorid säurefrei ist. Im anderen Falle wird etwas Säure in Freiheit gesetzt und hierdurch bei dem Ferrocyankalium eine blaue Färbung des Gemisches veranlafst.

Kaliumchlorat $ClKaO_3$ wird durch Phosphorchlorid in der Kälte wenig, heftiger aber in höherer Temperatur angegriffen. Aufser Phosphorylchlorid erhält man alsdann ein dunkelgelbes Gas, welches sich ohne zu explodiren erhitzen läfst und, in eine verdünnte Kalilösung geleitet, zur Entstehung von Kalium-Chlorid, -Chlorat und -Hypochlorit Veranlassung giebt. Dieses Verhalten erlaubt indessen keinen Schlufs auf die Zusammensetzung des Gases.

Ein sehr verwickelter Vorgang hat bei der Einwirkung des Phosphorchlorids auf Kaliumsulfocyanat statt, und es entstehen hierbei sehr verschiedene Producte. Operirt man bei schwacher Wärme, so erhält man gasförmiges Chlorcyan, Sulfophosphorylchlorid ($PSCl_3$), Chlorkalium und wenig Schwefelchlorür. Sehen wir von letzterer Substanz ab, so haben wir hier die normale Zersetzungsweise durch Chlorphosphor, nämlich :

$$\begin{matrix}CN\\Ka\end{matrix}\Big\}S + PCl_5 = \begin{matrix}CN\\Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}PS\\Cl_3\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}Ka\\Cl\end{matrix}\Big\}$$

Arbeitet man aber bei höherer Temperatur, so erhält man im Destillat aufser $PSCl_3$ und gröfseren Mengen Schwefelchlorür noch Dreifachchlorphosphor und festes Chlorcyan. Aus dem rothgelben Rückstand zieht Wasser vornehmlich Chlorkalium aus und läfst eine aus Schwefel und gelben Zersetzungsproducten des Kaliumsulfocyanats bestehende Masse zurück.

Besonders auffallend ist hier das Auftreten des Dreifachchlorphosphors, welchen aus dem Phosphorchlorid darzustellen bis jetzt nur vermittelst Einwirkung des Phosphors selbst gelungen ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs er auch hier diesem Processe seine Entstehung verdankt. Es würden in erster Instanz 2 Aeq. PCl_5 auf 6 Aeq. $CNKaS$ einwirken und hierdurch:

$$2\ C_3N_3Cl_3 + S_2Cl_2 + 2\ KaCl + 2\ Ka_2S_2 + 2\ P$$

entstehen. Der freigewordene Phosphor setzt sich mit überschüssigem PCl_5 auf gewöhnliche Weise um:

$$2\ P + 3\ PCl_5 \text{ geben } 5\ PCl_3$$

während das Zweifachschwefelkalium durch Einwirkung auf PCl_5 nach der Gleichung:

$$2\ Ka_2S_2 + 2\ PCl_5 = 2\ PSCl_3 + 4\ KaCl + 2\ S$$

die Ausscheidung von Schwefel bewirkt. Es erklärt sich so auf einfache Weise das Auftreten sämmtlicher beobachteter Producte. Die gelben Zersetzungsproducte des Kaliumsulfocyanats scheinen nur durch Einwirkung der Wärme auf das Salz zu entstehen. — Wir können uns das Auftreten der verschiedenen Producte auch durch die Gleichungen:

$$3\ CNKaS + 3\ PCl_5 = C_3N_3Cl_3 + 3\ POCl_3 + 3\ KaCl + S_3$$

und $S_3 + PCl_5 = PSCl_3 + S_2Cl_2$ zur Anschauung bringen. Diese Umsetzungsweise hat indessen weniger Wahrscheinlichkeit für sich.

Entsprechend der Betrachtungsweise des festen Chlorcyans als das der Cyanursäure correspondirende Chlorid, versuchte ich dasselbe aus beiden Substanzen darzustellen, fand aber, dafs dieselben selbst beim Erwärmen nicht aufeinander einwirken.

Ueber eine krystallisirte Verbindung von Chrom und Aluminium;

von *F. Wöhler.*

Diese Verbindung wurde zufällig erhalten bei Versuchen, aus Chromchlorid durch Aluminium Chrom in krystallisirter Form darzustellen. Da sie schön krystallisirt ist, so war es der Mühe werth, sie näher zu untersuchen.

Erhitzt man violettes Chromchlorid in einer Glasröhre mit einem Stückchen Aluminiumdraht bis zum Glühen, so wird es unter Feuererscheinung zersetzt, es sublimirt sich Aluminiumchlorid und nach der Behandlung der Masse mit Wasser findet man eine eisengraue metallische Substanz, die im Wesentlichen aus Aluminium und Chrom besteht.

Auf folgende Art wird diese Verbindung krystallisirt erhalten: Man bereitet sich aus zweifach-chromsaurem Kali durch Erhitzen mit überschüssiger concentrirter Salzsäure, Abdampfen der grünen Lösung und vollständiges Austrocknen der Masse das violette Kalium-Chromchlorid. Oder man macht sich ein Gemenge von 1 Theil Chlorkalium und 2 Th. Chromchlorid. Von diesem Doppelsalz schüttet man eine Portion auf den Boden eines Tiegels, legt ein Stück Aluminium darauf und bedeckt dieses dann wieder mit Salz,

welches man etwas festdrückt. Nach der unten anzugebenden Formel hätte man auf 1 Th. Aluminium $4^1/_2$ Th. Salz anzuwenden. Für die Krystallbildung scheint aber ein gewisser Ueberschufs von Aluminium nöthig zu sein. Man nimmt daher auf 1 Th. Aluminium 2 Th. Salz. Man bringt den Tiegel im Kohlenfeuer zum Glühen, so dafs die Masse eben schmilzt, läfst ihn dann erkalten, und legt ihn in Wasser, um das Salz auszuziehen. Die neue Verbindung bleibt in Gestalt einer wenig zusammenhängenden, aus feinen Krystallnadeln verwebten grauen Metallmasse zurück. Sie wird zur Ausziehung des überschüssigen Aluminiums so lange mit caustischer Natronlauge erhitzt, als sich noch Wasserstoffgas entwickelt, was stets lange dauert. Das Krystallpulver wird dann gut gewaschen und getrocknet. Zuweilen erhält man, selbst bei Anwendung kleiner Mengen, sehr schöne, mit bloßen Augen erkennbare Krystalle, zuweilen aber auch nur ein fein krystallinisches Pulver.

Die Krystalle haben die Farbe des Zinns und einen sehr grofsen Glanz. Sie bilden theils quadratische Tafeln, theils rechtwinkelig vierseitige Prismen mit gerade angesetzter Endfläche. Bei 50facher Vergrößerung waren bei einzelnen schmale Abstumpfungen der Seiten- und der Endkanten zu bemerken, so dafs sie ganz die Form des Idokrases hatten.

An der Luft zum Glühen erhitzt, laufen sie mit Stahlfarben an, ohne sich weiter zu oxydiren. Sie werden weder von Natronlauge noch von concentrirter Salpetersäure angegriffen. Von Salzsäure dagegen werden sie unter Wasserstoffgasentwickelung und Bildung von Siliciumoxyd mit chromgrüner Farbe leicht aufgelöst. Bei etwas gröfseren Mengen bildet dabei das Siliciumoxyd eine häutige, schneeweifse Masse, welche die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckt. Nach dem Auswaschen und Trocknen verbrennt es beim Erhitzen eben so lebhaft wie das aus dem Chlorür dargestellte, indem

sich plötzlich Wasserstoffgas entwickelt und mit Explosion verbrennt. Trockenes Chlorwasserstoffgas wird von der Verbindung bei schwacher Glühhitze leicht zersetzt unter Bildung von Siliciumchlorür, weifsem krystallinischem Chromchlorür und sublimirendem Aluminiumchlorid.

Das Verhalten dieses Körpers zu *concentrirter* Schwefelsäure ist sehr sonderbar. Damit erwärmt, wird er zu einer grünen Masse oxydirt, aber nicht unter Entwickelung von schwefliger Säure, sondern unter heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas und Abscheidung von freiem Schwefel. Wahrscheinlich besteht der Vorgang darin, dafs primitiv schweflige Säure entsteht, dafs aber von dieser ein Theil, ähnlich wie es mit dem Kupfer der Fall ist, mit einem anderen Theil der Metalle schwefelsaures Salz und Schwefelmetall bildet, welches letztere mit Wasser der Schwefelsäure Schwefelwasserstoff erzeugt. Dieser aber wird nicht als solcher frei, weil er mit der übrigen schwefligen Säure in Wasser und Schwefel zerfällt. Zugleich aber mufs es eine Folge des Zusammensetzungsverhältnisses der Verbindung sein, dafs aufserdem noch Wasser zersetzt und Wasserstoffgas frei wird.

Diese Verbindung ist sehr schwer schmelzbar; wie es scheint, schwerer schmelzbar als z. B. Nickel. Sie bildet dann unkrystallinische, sehr harte und spröde Metallmassen von 4,9 spec. Gewicht. Diese werden nicht im Geringsten von heifser Natronlauge angegriffen; enthalten sie aber freies Aluminium, wodurch sie kaum leichter schmelzbar werden, so entwickeln sie mit dieser Wasserstoffgas. Aber es ist dann nicht möglich, selbst nach dem feinsten Pulvern, auf diese Weise daraus eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, wie mehrere schlecht übereinstimmende Analysen gezeigt haben.

Bei einem Versuche, verschiedene Portionen der pulverförmigen Verbindung mit neuem Zusatz von Chromsalz unter einer Decke von weifsem Glas bei dem heftigsten Coaksfeuer zu einer Masse zusammenzuschmelzen, wurden nur einzelne, erbsengrofse Kugeln erhalten von sehr krystallinischer Oberfläche, feinkörnigem krystallinischem Bruch und grofser Härte. Sie waren selbst in der Sauerstoffgas-Alkoholflamme unschmelzbar. Bei der Auflösung in Salzsäure zeigte es sich, dafs sie eine Menge krystallinisches Silicium eingemengt enthielten, welches in glänzenden schwarzen Blättchen zurückblieb und offenbar aus dem angewandten Glase herrührte.

Die Analyse dieser Verbindung hatte insofern Schwierigkeiten, als es nicht leicht war, sie in gehöriger Menge in reinen Krystallen und frei von überschüssigem Aluminium zu erhalten. Sie wurde auf die Weise ausgeführt, dafs die Substanz in Salzsäure gelöst, das Siliciumoxyd, das auf diese Art gebildet ganz unlöslich ist, abfiltrirt und als Kieselsäure gewogen, die grüne Lösung dann mit überschüssigem Natronhydrat versetzt und mit Chlorgas gesättigt wurde. Hierdurch wird sehr leicht das Chromoxyd in Chromsäure verwandelt und die Thonerde abgeschieden. Wenn die Masse rein gelb geworden ist, wird sie zur Entfernung des überschüssigen Chlors erwärmt und dann zur Zerstörung der unterchlorigen Säure und zur Ausfällung von aufgelöster Thonerde mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, wieder einige Zeit digerirt, die Thonerde dann abfiltrirt und gut ausgewaschen. Die Chromsäure wurde dann durch Salzsäure und Alkohol zu Chlorid reducirt und das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt. Die Analyse I wurde mit der geschmolzenen Verbindung von 4,9 spec. Gewicht, die Analyse II von Hrn. Küpke mit ungeschmolzener krystallinischer Verbindung gemacht. Sie gaben :

	I.	II.
Chrom	63,00	63,05
Aluminium	29,08	27,71
Silicium	4,37	5,03
Eisen	3,30	2,61
	99,75	98,40.

Der Silicium- und Eisengehalt sind Verunreinigungen des angewandten Aluminiums, deren Quantitäten dadurch, dafs ein Theil des Aluminiums als Chlorür weggeht, relativ zugenommen haben. Sie sind zu grofs, als dafs es möglich wäre, aus den obigen Zahlen eine wahrscheinliche Formel abzuleiten. Zieht man Eisen und Silicium als unwesentlich ab, so bleiben Chrom und Aluminium in dem relativen procentischen Verhältnifs von 68,4 : 31,6. Eine Verbindung = AlCr würde 66,08 Chrom und 33,92 Aluminium voraussetzen. Andererseits wäre es möglich, dafs das Silicium einen wesentlichen Bestandtheil dieser Verbindung ausmachte; denn bei sorgfältiger Untersuchung zeigte es sich, dafs selbst gut ausgebildete, stark glänzende Krystalle bei der Auflösung eine Menge Siliciumoxyd bildeten. Betrachtet man dann das Eisen als eigentlich unwesentlich, aber theilweise das Aluminium oder Chrom isomorph vertretend, so liefse sich aus den obigen Zahlen als damit am nächsten übereinstimmend die Formel $Al^{11}Cr^{12}Si$ (oder vielleicht $AlSi + Al^{10}Cr^{12}$) ableiten, welche

Chrom	65,0
Aluminium	30,6
Silicium	4,4

voraussetzt, übrigens wenig wahrscheinlich und nur ein Ausdruck der bis jetzt über diese Verbindung vorliegenden Analysen ist.

Vorläufige Notiz über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidinitro- und Aminitrophenylsäure;

von *Peter Griefs.*

Wird in eine alkoholische Lösung von Amidinitrophenylsäure, $(C_{12}\begin{pmatrix} H_2 \\ 2\ NO_4 \\ H_2N \end{pmatrix}O, HO)$ ein rascher Strom von salpetriger Säure geleitet, so fällt, nachdem die Einwirkung längere Zeit angedauert hat, ein Körper in messinggelben Schuppen nieder. Dieser läfst sich leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Die Mutterlauge, aus welcher der Körper sich abschied, enthält Dinitrophenylsäure. Ich glaubte, der neue Körper würde seiner Bildungsweise gemäfs die Zusammensetzung $HO, C_{12}\begin{pmatrix} H_2 \\ 2\ NO_4 \end{pmatrix}O_8$ haben; die Analyse belehrte mich jedoch, dafs sich seine Zusammensetzung durch die empirische Formel:

$$C_{12}H_2N_4O_{10}$$

ausdrücken läfst. Die Verbrennung des bei 100° getrockneten Körpers gab im Mittel:

C	34,2
H	1,1,

die obige Formel verlangt:

C	34,3
H	0,9 pC.

Die nach Bunsen's Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab das Verhältnifs des Stickstoffs zum Koh-

lenstoff = ½. Diese neue Substanz hat durchaus nicht den Charakter einer Säure. Mit Alkalien zerfällt sie unter Gasentwickelung in Dinitrophenylsäure.

Die von Laurent und Gerhardt dargestellte Aminitrophenylsäure HO, $C_{12}\begin{pmatrix}H_3\\NO_4\\H_2N\end{pmatrix}O$ erleidet durch salpetrige Säure eine ähnliche Zersetzung. Es bildet sich ein gelber krystallinischer Körper, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel:

$$C_{12}H_3N_3O_6 + HO$$

ausdrücken läfst. Die Verbrennung des über SO_3 getrockneten Körpers ergab:

C 41,5
H 2,4.

Diese Zahlen entsprechen der angeführten Formel, welche verlangt:

C 41,4
H 2,3.

Das Verhältnifs des N zum C ergab sich = ¼.

Dieser Körper erträgt nicht die Hitze des Wasserbades, sondern zersetzt sich durch dieselbe unter heftiger Explosion. Alkalien lösen ihn unter Gasentwickelung mit rother Farbe, wobei er möglicherweise in Nitrophenylsäure übergeführt wird.

Ich habe auch noch Brom und Untersalpetersäure und Chlor und Untersalpetersäure enthaltende Aminsäuren der Phenylsäure dargestellt und diese mit NO_3 behandelt. Diese geben, wie es scheint, ähnliche Zersetzungsproducte.

Die Bildungsweise, Eigenschaften und eigenthümliche Zusammensetzung dieser Körper verleiten, wie ich glaube, den-

selben einiges Interesse. Ich enthalte mich übrigens, ehe ich ihre Zersetzungsproducte genauer kenne, mit deren Studium ich schon seit längerer Zeit im Laboratorium des Hrn. Prof. Kolbe beschäftigt bin, jedes Urtheils über ihre rationelle Constitution, hoffe jedoch in kurzer Zeit Mittheilungen über dieselbe machen zu können.

Ueber ein einfaches Verfahren, unreines Wasserstoffgas und kohlensaures Gas geruchlos zu machen;

von *J. Stenhouse.*

Wasserstoffgas, durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf käufliches Zink bereitet, hat stets einen schwachen unangenehmen Geruch, welcher bekanntlich auf der Anwesenheit einer kleinen Menge eines flüssigen, der unreinen Naphta in den Eigenschaften nahe kommenden Kohlenwasserstoffs beruht. Das mittelst Schmiedeeisen bereitete Wasserstoffgas riecht noch unangenehmer, wegen des gröfseren Gehalts an einem solchen Kohlenwasserstoff und auch wegen der darin enthaltenen Spuren von Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und manchmal Arsenwasserstoff. So unangenehm ist dieser Geruch, dafs Wasserstoffgas nur sehr selten mit Schmiedeeisen bereitet wird, und fast nie mit Gufseisen, das ein noch unreineres Gas giebt, obgleich Schmiedeeisen und Gufseisen bei weitem wohlfeiler

Mittel für die Darstellung von Wasserstoffgas sind, als Zink. Spähne von Schmiedeeisen eignen sich, weil leichter löslich in Säuren, besser zur Wasserstoffbereitung als Gufseisen. Durch Benutzung des einfachen Verfahrens, das unreine Wasserstoffgas durch eine Schichte grob gepulverter Holzkohle streichen zu lassen, läfst sich das mittelst Schmiedeeisen oder Gufseisen entwickelte Wasserstoffgas vollkommen geruchlos erhalten, indem alle Verunreinigungen durch die Kohle absorbirt und zurückgehalten werden. Ich nehme hierzu ein Rohr von Glas oder Weifsblech, von etwa $1\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser und 8 bis 10 Zoll Länge; dieses fülle ich mit erbsen- oder bohnengrofsen Stückchen Holzkohle lose an, so dafs der Durchgang des Gases nicht bemerklich gehindert wird, und schalte dieses Rohr zwischen die Waschflasche und die Ausmündungsröhre des Gasentwickelungsapparates ein. Ein Rohr von diesen Dimensionen genügt für den Gebrauch im Laboratorium; wird aber Wasserstoff im grofsen Mafsstab entwickelt, so ist ein gröfserer Kohle-Reinigungsapparat nothwendig. Auf diese Art habe ich, wie bereits angegeben, sowohl mit Schmiedeeisen als mit Gufseisen reines und ganz geruchloses Wasserstoffgas dargestellt, und die Holzkohle erwies sich selbst nach mehrwöchentlichem Gebrauch noch so wirksam wie im Anfang. Der länger gebrauchten Holzkohle kann durch Glühen in verschlossenen Gefäfsen stets wieder die ursprüngliche Wirksamkeit gegeben werden.

Für die Darstellung von kohlensäurehaltigem Wasser wird bekanntlich die Kohlensäure gewöhnlich durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Kreide oder gepulverten Kalkstein entwickelt. Das so bereitete Gas hat indessen stets einen widerlichen Geruch und theilt auch dem damit bereiteten kohlensäurehaltigen Wasser einen unangenehmen

Geschmack mit. Es ist diefs in solchem Grade der Fall, dafs in manchen Anstalten die Kohlensäure für die Darstellung besserer Arten von s. g. Sodawasser durch Zersetzung von zweifach-kohlensaurem Natron mittelst Schwefelsäure entwickelt wird. Dieses kostspieligere Verfahren ist indessen unnöthig, denn bei dem Durchleiten der unreinen Kohlensäure durch eine Holzkohlenschichte in der oben angegebenen Weise erhielt ich, auch aus Kreide und unreinen, viele bituminöse Substanz enthaltenden Kalksteinen, ein vollkommen geruchloses Gas.

Ueber die Darstellung des chromsauren Bleioxyds zur Benutzung bei Elementaranalysen;

von Dr. *H. Vohl.*

Bei der Elementaranalyse organischer Verbindungen wird sehr häufig das chromsaure Bleioxyd als Sauerstoffquelle in Anwendung gebracht und bietet es gegen das Kupferoxyd manche Vortheile dar, welche in seinen minder wasseranziehenden Eigenschaften sowohl, wie in den genauer durch dasselbe zu erzielenden Resultaten in Betreff des Kohlenstoffs bestehen. Seine Anwendung wurde jedoch theils durch seinen Kostenpunkt, theils durch seine mühsame Darstellungsweise bedeutend beschränkt, eben so konnte dasselbe bis jetzt nicht wie das gebrauchte Kupferoxyd in seinen vorigen Zustand zurückgeführt werden, und wurde es dadurch, wenn es zweimal, höchstens dreimal gedient

hatte, total unbrauchbar. Das Verhalten der salpetersauren Salze zu Chromoxyd in der Glühhitze führte mich zu einem Versuch, um die Einwirkung des salpetersauren Bleioxyds auf Chromoxyd kennen zu lernen. Zu dem Ende mischte ich in gepulvertem Zustande 1 Aeq. Chromoxyd mit 1 Aeq. salpetersaurem Bleioxyd und erhitzte die Mischung in einem Porcellantiegel über der Weingeistlampe. Es trat sehr bald eine bedeutende Reaction ein. Die Masse sinterte zusammen und es entwich eine grofse Menge salpetriger Säure. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hatte und die Masse stärker erhitzt wurde, schmolz sie zusammen und lieferte beim Erkalten einen strahlig-krystallinischen Körper von dunkel-rothbrauner Farbe, welcher gepulvert ein braungelbes Pulver ergab und sich als reines chromsaures Bleioxyd erwies. Bei der Verwendung des chromsauren Bleioxyds zu den Elementaranalysen wird gröfstentheils nur die Chromsäure ihres Sauerstoffs beraubt und kann man das gebrauchte chromsaure Salz durch Befeuchten mit Salpetersäure und nachheriges Glühen wieder in reines chromsaures Bleioxyd verwandeln. Auf diese Weise läfst sich das chromsaure Bleioxyd unzähligemal benutzen.

Ausgegeben den 24. April 1858.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CVI. Bandes zweites Heft.

Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs;

von *August Kekulé.*

Vor einiger Zeit*) habe ich Betrachtungen „über die s. g. gepaarten Verbindungen und über die Theorie der mehratomigen Radicale« mitgetheilt, deren weitere Ausführung und Vervollständigung jetzt, um Mifsverständnissen vorzubeugen, zweckmäfsig erscheint.

Meine damalige Mittheilung hat von Seiten Limpricht's Bemerkungen**) veranlafst, auf deren gröfseren Theil näher einzugehen ich mich nicht veranlafst finde***). Eine der-

*) Diese Annalen CIV, 129.

**) Daselbst CV, 177.

***) In Betreff der Berechtigung meiner damaligen Aussprüche vergleiche man: Diese Annalen CII, 249: »neue Ansicht«; »ist die neue Ansicht« u. s. w. Diese Annalen CII, 259: „Es hiefse den Thatsachen geradezu widersprechen, wenn man die Sulfobenzoesäure noch fernerhin als *gepaarte Schwefelsäure* u. s. w. aufführen wollte«. Diese Annalen CIII, 71: „Als gepaarte Säuren bleiben dieser Begriffsbestimmung nach noch übrig: 3) diejenigen, welche aus einer organischen und einer zweibasischen unorganischen sich bilden, von denen *nur die* mit *Schwefelsäure gepaarten* bekannt sind«.

selben bedarf indefs, insofern sie theoretisch wichtige Fragen betrifft, doch der Besprechung. Limpricht meint nämlich, meine frühere Bemerkung: „Dafs die von ihm und v. Uslar vertheidigte Ansicht unerklärt lasse, wie durch Substitution von $S\Theta_2$ an die Stelle von H aus der einbasischen Essigsäure die zweibasische Sulfoessigsäure entstünde u. s. w.“ sei unbegründet. Er sagt (a. a. O. S. 182): „Wie also nach unserer Ansicht die zweibasische Natur der erwähnten Sulfosäuren unerklärt bleiben soll, ist nicht recht einzusehen, mit unserer Ansicht ist vielmehr eine andere Basicität der Säuren ganz unverträglich“. Ich bin jetzt noch wie früher der Ansicht, dafs zwar das s. g. *Basicitätsgesetz**) die zwei-

---

*) Da diese, wie Strecker (CIII, 334) den wiederholten ungenauen Citaten gegenüber mit Recht hervorhebt, von ihm herrührende und von Gerhardt nur modificirte Regel, die unstreitig in vielen Fällen zutrifft und defshalb gewifs zweckmäfsig ist, in neuerer Zeit oft als »allgemein gültiges Gesetz« hingestellt wird, ist es nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dafs sie dieſs nicht ist, dafs sie vielmehr nur zutrifft, wenn man sie nicht zu weit ausdehnt, namentlich nicht auf die Fälle, auf welche sie nicht pafst; oder aber, wenn man die Basicität der einwirkenden Substanzen oder des Productes nach Willkür annimmt.

Einige Beispiele werden dieſs zeigen.

Die Aethylschwefelsäure ist einbasisch; nach der Regel von Strecker (oder der von Gerhardt) mufs sie einbasisch sein, wenn man den Alkohol als neutral annimmt.

Die Phenylschwefelsäure ist einbasisch wie die Aethylschwefelsäure; die Regel zeigt dieſs, wenn man die Carbolsäure als indifferent, als Phenylalkohol betrachtet, wenn man ihre Basicität, wie die des Alkohols $= 0$ annimmt.

$$B = 2 + 0 - (2 - 1) = 1.$$

Die Nitroproducte der Carbolsäure sind einbasische Säuren; Limpricht und v. Uslar zeigen (CII, 246 f.) mit Gerhardt (Traité IV, 834), dafs dieſs so sein *mufs*, weil für Pikrinsäure z. B.:

$$B = 3 + 1 - (4 - 1) = 1.$$

Dabei wird einmal die Basicität der Carbolsäure $= 1$, das anderemal $= 0$ angenommen; so gelingt es, die Regel für beide

basische Natur dieser Säuren, bis zu einem gewissen Grad wenigstens, voraussehen läfst, *nicht aber* die *neue*, von Limpricht und v. Uslar vertheidigte Ansicht, die Sulfosäuren seien Substitutionsproducte.

Fälle passend und zu einem »allgemein gültigen Gesetz« zu machen, zu welchem jetzt erst »die einzige Ausnahme entdeckt worden ist« (CV, 185).

Wer soll nun aber entscheiden, ob die Carbolsäure ein indifferenter Alkohol oder eine einbasische Säure ist? Läfst man die Bildung der einbasischen Phenylschwefelsäure entscheiden, setzt man also die Basicität der Carbolsäure = 0, so macht die Pikrinsäure eine Ausnahme vom »Gesetz«. Verfährt man umgekehrt, leitet man aus der Bildung der Pikrinsäure u. s. w. die Ansicht her, die Carbolsäure sei eine einbasische Säure, so macht die Phenylschwefelsäure eine Ausnahme, sie müfste zweibasisch sein, wie die Essigschwefelsäure, denn:

$$B = 2 + 1 - (2 - 1) = 2.$$

Da sie aber dennoch einbasisch ist, so mufs man wohl (vgl. CV, 185) den Grund in noch unerforschten Verhältnissen der Carbolsäure suchen; man kann etwa annehmen (vgl. CIII, 80), dafs es zwei verschiedene Carbolsäuren giebt, von welchen die eine eine einbasische Säure, die andere wie der Alkohol ein indifferenter Körper ist.

Aehnlich geht es bei vielen amidartigen Verbindungen. Für die Amide der einbasischen Säuren giebt die Regel von Strecker und die von Gerhardt die Basicität = 0; für viele Amide weifs man indefs seit länger, für das Acetamid hat es Strecker selbst vor Kurzem gezeigt, dafs sie sich mit einzelnen Metalloxyden direct verbinden, also wie einbasische Säuren verhalten.

Für die Imide giebt die Regel von Strecker die Basicität = 0, die von Gerhardt = 1; Strecker führt diefs (CIII, 335) zu Gunsten seiner Regel auf, und doch weifs man, dafs das Succinimid (z. B.) mit Silberoxyd und Quecksilberoxyd salzartige Verbindungen liefert, und man betrachtet die Cyansäure fast allgemein als Imid der Kohlensäure und gleichzeitig als einbasische Säure.

Man sieht, die ganze Frage läuft darauf hinaus: was ist eine Säure? Ein Körper, in welchem Wasserstoff durch Metalle vertreten werden kann, oder ein Körper, bei dem solche Vertretung gerade mit besonderer Leichtigkeit stattfindet? und mit welcher, wo ist die Grenze?

Ich bin jetzt genöthigt, etwas ausführlicher auf diesen Gegenstand einzugehen, was ich früher absichtlich vermied.

Ich sehe zunächst nicht ein, was man *damit* sagen will: „die Sulfosäuren sind Substitutionsproducte“. Unter Substitution hat man von jeher eine Vertretung einer gewissen Anzahl von Atomen durch eine äquivalente Menge anderer Atome verstanden. In welcher Weise nun die Sulfobenzolsäure als Substitutionsproduct des Benzols, die Sulfocarbolsäure als Substitutionsproduct der Carbolsäure betrachtet werden soll, weifs ich nicht. Man sagt, die Gruppe $S\Theta_2$ tritt ins Radical ein an die Stelle von Wasserstoff (CII, 248 u. 249); sie *substituirt*; ich frage: was?

Benzol	C_6H_5, H	Sulfophenylsäure	$C_6H_5(S\Theta_2)\atop H\}\Theta$
Carbolsäure	$C_6H_5\atop H\}\Theta$	Sulfocarbolsäure	$C_6H_5(S\Theta_2)\Theta\atop H\}\Theta$.

Wenn die Wirkung der Schwefelsäure bei Bildung solcher Sulfosäuren eine Substitution wäre, so müfste zunächst der Typus beibehalten werden; wenigstens ist diefs, seitdem Laurent die Substitutionstheorie aufstellte, bis jetzt die herrschende Ansicht gewesen. In diesen Fällen wird aber der Typus verändert, und selbst wenn man von diesem absieht und nur die Radicale betrachtet, wie diefs für die Sulfobenzoësäure und die Sulfosalicylsäure geschehen ist, so kann man wohl fragen: was wird vom Radical Phenyl substituirt, wenn Sulfophenylsäure oder Sulfocarbolsäure entstehen? Für die Sulfoessigsäure, Sulfobenzoësäure u. s. w. ist die Annahme gemacht worden (CIII, 73; CV, 183 ff.): die Gruppe $S\Theta_2$ substituire *ein Atom* H, obgleich sie *zwei* Atomen H, *äquivalent* sei; man kann wohl die Erwartung aussprechen, dafs die Mehrheit der Chemiker eine solche Erweiterung des Begriffes von Substitution nicht annehmen werde. Warum nun aber bei solcher „Substitution“ (wenn man den Namen

gebrauchen will, obgleich er offenbar nicht gebraucht werden kann) das Radical seine Basicität ändert, warum aus einem Körper, den man dem Typus $H_2\Theta$ zuzählt, ein Körper entsteht, der dem Typus $2\,H_2\Theta$ zugehört, ist damit immer noch nicht erklärt, eben so wenig wie der Uebergang des dem H_2 Typus zugehörigen Benzols in die dem Typus $H_2\Theta$ zugehörende Sulfophenylsäure, durch Eintritt der Gruppe $S\Theta_2$ an die Stelle von O Atom H im Radical. — Diefs sind, etwas ausführlicher wie früher, die Bedenken, die ich damals in dem oben wiederholten Satz andeutete. Wenn aber der Satz (CIII, 74) : „Bei den übrigen Substitutionen, für die sich die Sulfosäuren als Repräsentanten aufstellen lassen, mufs, wenn für 1 Atom H des organischen Radicals ein Säureradical äquivalent 2 Atomen Wasserstoff eintritt, nothwendig dessen Aequivalent in acidem Wasserstoff, d. h. die Basicität um 1 erhöht werden; das verdrängte Wasserstoffatom kann defshalb nicht ausscheiden u. s. w." als Erklärung gelten soll (CV, 184), so kann ich darin nicht beistimmen. Ich gestehe vielmehr, dafs ich den Sinn dieses Satzes nicht recht verstehe; es sei denn, dafs damit gesagt sein soll : dafs die eine Hälfte des zweiatomigen Radicals $S\Theta_2$ an die Stelle von einem Atom Wasserstoff tritt, und dafs so, weil die andere Hälfte von ihr nicht trennbar ist, nicht nur diese, sondern auch noch die mit ihr verbundenen Atome mit der Moleculargruppe zusammengehalten werden; und dafs so eine eben defshalb einem complicirteren Typus zugehörige Substanz erzeugt wird. Soll diefs der Sinn jenes Satzes sein, so ist es genau die Ansicht, die ich früher (CIV, 141) entwickelte*).

Man wird daraus sehen, dafs die Uebereinstimmung in den Ansichten über gepaarte Verbindungen (CV, 180) nicht

*) Vgl. übrigens Gerhardt, Traité IV, 666.

allzugrofs ist, und dafs der Unterschied der Ansichten nicht wesentlich in der Schreibweise der Formeln liegt (CV, 182); dafs vielmehr die Ansichten selbst gröfsere Verschiedenheiten zeigen, als die Formeln, durch welche sie angedeutet werden sollen. Ich habe nichts dagegen, wenn man die Sulfobenzolsäure z. B.

statt : $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ SO_2\\ H\end{matrix}\right\}O$ $\qquad$ $C_6H_5\left(\begin{matrix}SO_2\\ H\end{matrix}\right)\Big\}O$

schreibt; vorausgesetzt, dafs man mit dieser Formel nicht etwa bezeichnen will, dafs die Sulfobenzolsäure ein Substitutionsproduct sei.

Ich halte es für geeignet, bei der Gelegenheit darauf aufmerksam zu machen, dafs der Schreibweise der Formeln nach, seitdem die typische Schreibweise sich eingebürgert hat, eine gröfsere Uebereinstimmung der Ansichten stattzufinden scheint, als diefs wirklich der Fall ist; indem manche Chemiker zwar die äufsere Form der neuen Typentheorie vollständig adoptirt haben, die Idee aber, die derselben zu Grunde liegt, entweder mifsverstehen, oder doch verschieden auffassen. Ein einfaches Beispiel wird diefs zeigen. Limpricht, der zuerst in Deutschland in einem Lehrbuch (Grundrifs der organ. Chemie) sich der typischen Schreibweise und der darauf begründeten Systematik bediente, nimmt z. B., eben so wie ich, einen Typus Wasser an, den wir mit :

$$H_2O \text{ oder } H_2O_2$$

bezeichnen. Die Idee, die wir durch diese Formeln ausdrücken, ist offenbar verschieden, obgleich die Formel identisch ist. Limpricht sagt darüber (Grundrifs S. 3 ff.) : „In der Anordnung der Bestandtheile der organischen Verbindungen bemerkt man die gröfste Aehnlichkeit mit gewissen unorganischen Verbindungen, so dafs diese als Typus jener erscheinen. Wir stellen folgende Typen auf : Wasserstoff

$= \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$; Wasser $= \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ u. s. f."; er nimmt dabei O_2 für zwei Atome Sauerstoff und betrachtet das Wasser selbst als HO *). Ich meinerseits bezeichne mit der Formel $H_2\Theta$, dafs die einfachste Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff *zwei* Atome Wasserstoff auf *ein* Atom Sauerstoff enthält und enthalten mufs, und dafs es keine kleinere Menge dieser Verbindung geben kann, weil der Sauerstoff *zweiatomig* ist. Ich rechne alle die Körper zu demselben Typus, bei welchen aus derselben Ursache, also durch ein zweiatomiges Element (oder Radical), zwei einatomige zu einem untheilbaren Ganzen, zu einem Molecül, zusammengehalten werden. Für mich hat der Typus Wasser nur dann Sinn, wenn die zwei Atome Sauerstoff von Limpricht ein untheilbares Ganze, also ein Atom sind; ich verstehe nicht, wie die Aehnlichkeit organischer Verbindungen mit dem Wasser dazu führen kann, sie als dem Typus H_2O_2 zugehörig zu betrachten, wenn man das Wasser selbst als HO betrachtet; ich verstehe, mit einem Wort, den Typus Wasser nicht, wenn das Wasser nicht seinem eigenen Typus zugehört.

Die Verschiedenheit der Ansichten, die sich bei diesem einfachsten Beispiel zeigt, wiederholt sich natürlich bei allen chemischen Verbindungen; sie findet selbst dann statt, wenn die Formeln zufällig identisch sind. — Der Umstand, dafs

---

*) Seite 2 (Grundrifs) wird zwar $O = 16$ und $H_2O_2 = 18$ als geringster Wirkungswerth für organische Verbindungen für wahrscheinlich erklärt; die Vorrede giebt indefs die Gründe, warum $O = 8$ beibehalten und im ganzen Werk das Wasser mit HO bezeichnet wird; so dafs die Menge Wasser, welche nach dem Geist der Typentheorie die geringst mögliche ist, stets 2 HO geschrieben wird.

Da Limpricht sich über diesen Gegenstand seitdem nicht ausgesprochen hat, vielmehr das Wasser noch HO schreibt, mufs man wohl annehmen, dafs dies noch seine Ansicht ist.

diese tiefgehende Verschiedenheit der Ansichten, wie es scheint, ziemlich allgemein übersehen wird, wird es entschuldigen, wenn ich sie in den folgenden Betrachtungen besonders hervorzuheben suche. Dabei mufs ich wiederholt hervorheben, dafs ich einen grofsen Theil dieser Ansichten in keiner Weise für von mir herrührend halte, vielmehr der Ansicht bin, dafs aufser den früher genannten Chemikern (Williamson, Odling, Gerhardt), von welchen ausführlichere Betrachtungen über diese Gegenstände vorliegen, auch andere die Grundideen dieser Ansichten wenigstens theilen; vor allen Wurtz, der es zwar nie für nöthig hielt, seine Ansichten ausführlicher zu entwickeln, uns anderen aber gestattet, sie in jeder seiner classischen Arbeiten, durch welche die Entwickelung dieser Ansichten erst möglich wurde, zwischen den Zeilen zu lesen.

Der Kürze wegen scheint es zweckmäfsig, auf Anführung und Kritik der jetzt herrschenden Ansichten Verzicht zu leisten, meine Anschauung meistens nur anzudeuten, und die Zahl der Beispiele, die sich zudem mit Leichtigkeit aus allen Körpergruppen in beliebiger Anzahl beibringen lassen, möglichst zu beschränken.

Ich halte es für nöthig und, bei dem jetzigen Stand der chemischen Kenntnisse, für viele Fälle für möglich, bei der Erklärung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzugehen bis auf die Elemente selbst, die die Verbindungen zusammensetzen. Ich halte es nicht mehr für Hauptaufgabe der Zeit, Atomgruppen nachzuweisen, die gewisser Eigenschaften wegen als Radicale betrachtet werden können, und so die Verbindungen einigen Typen zuzuzählen, die da-

bei kaum eine andere Bedeutung als die einer Musterformel haben. Ich glaube vielmehr, dafs man die Betrachtung auch auf die Constitution der Radicale selbst ausdehnen, die Beziehungen der Radicale unter einander ermitteln, und aus der Natur der Elemente ebensowohl die Natur der Radicale, wie die ihrer Verbindungen herleiten soll. Die früher von mir zusammengestellten Betrachtungen über die Natur der Elemente, über die Basicität der Atome, bilden dazu den Ausgangspunkt. Die einfachsten Combinationen der Elemente unter einander, so wie sie durch die ungleiche Basicität der Atome bedingt werden, sind die einfachsten Typen. Die Verbindungen können bestimmten Typen zugezählt werden, sobald bei der gerade in Betracht gezogenen Reaction die Verbindung von der Seite angegriffen wird, wo sie die für den Typus characteristische Reaction zeigt. Radical nenne ich dabei den Rest, der bei der betreffenden Reaction gerade nicht angegriffen wird, um dessen Constitution man sich also für den Augenblick nicht weiter kümmert.

Um verständlicher zu werden, scheint es geeignet, zunächst die Vorstellung mitzutheilen, die ich von dem Vorgang bei chemischen Metamorphosen habe. Es scheint mir nämlich, als ob die Hauptursache mancher Unklarheit in den Ansichten durch die einseitige Vorstellung veranlafst werde, die man von chemischen Metamorphosen hat *).

Chemische Metamorphosen; Verbindung und Zersetzung.

Während man sich früher meist damit begnügte, das Endresultat einer chemischen Action in einer Gleichung

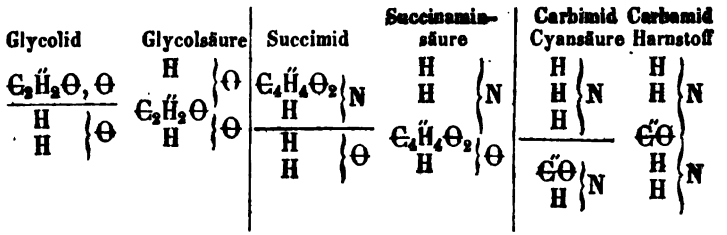
*) Vgl. übrigens Laurent's geistreiche Betrachtungen über diesen Gegenstand; Méthode de Chimie S. 408 u. a.

auszudrücken, hat man in neuerer Zeit eine Vorstellung, die seit lange auf einzelne Körpergruppen in Anwendung war, allgemein auf alle chemischen Metamorphosen angewandt; man hat sich bemüht, alle Reactionen als doppelte Zersetzung aufzufassen. Die Gerhardt'sche Typentheorie beruht, wie Gerhardt selbst hervorhebt (Traité IV, 586), auf Annahme dieser Reaction als réaction type (IV, 570 ff.). Aus dem Folgenden wird, wie ich hoffe, klar werden, dafs diese Auffassung nicht allgemein genug ist, insofern sie nicht auf alle Metamorphosen anwendbar ist, und weil sie selbst für die Fälle, auf welche sie pafst, nicht hinlänglich tief in der Erklärung geht.

Die chemischen Metamorphosen können in Bezug auf die dabei stattfindenden Vorgänge zunächst unter folgende Gesichtspunkte zusammengefafst werden:

1) *Directe Addition*, von zwei Molecüle zu einem, findet verhältnifsmäfsig selten statt; indessen addirt sich direct: NH_3 zu HCl; PCl_3 zu Cl_2 u. s. w. Für die dem Typus NH_3 zugehörigen Körper ist es sogar die am meisten characteristische Reaction, dafs sie sich zu einem Molecül einer dem Typus H_2 zugehörigen Substanz direct addiren. Auch die isolirten zweiatomigen Radicale addiren sich direct zu 1 Molecül Cl_2 u. s. w., z. B. Kohlenoxyd, Elayl u. s. w.

2) *Vereinigung mehrerer Molecüle durch Umlagerung eines mehratomigen Radicals.* — Die Bildung von Schwefelsäurehydrat aus $S\Theta_3$ und $H_2\Theta$, die des Nordhäuser Vitriolöls aus wasserfreier Schwefelsäure und Schwefelsäurehydrat, das Entstehen der Hydrate zweibasischer Säuren bei Einwirkung von Wasser auf das Anhydrid, die Bildung der Aminsäuren bei Einwirkung von Wasser auf das Imid, die der Amide bei Einwirkung von NH_3 auf Imid u. s. w. gehören hierher. Z. B.:



Das umgekehrte findet bei vielen Zersetzungen statt, z. B. bei Bildung der Anhydride zweibasischer Säuren, beim Zerfallen von Succinamid zu NH_3 und Succinimid. In beiden Fällen wird die Anzahl der Molecüle verändert und defshalb bei gasförmigen Körpern auch das Volum.

In einer bei weitem gröfseren Anzahl von Metamorphosen bleibt die Anzahl der Molecüle dieselbe (bei Gasen dann auch das Volum). Die Veränderung läfst sich dann auffassen, als habe das eine Molecül einen Theil seiner Bestandtheile gegen Bestandtheile des anderen ausgetauscht. Unter den Metamorphosen, die man gewöhnlich als :

3) *Wechselseitige Zersetzung* oder *doppelter Austausch* bezeichnet, müssen indefs wesentlich zwei Arten unterschieden werden. Es ist zunächst einleuchtend, dafs stets äquivalente Mengen ausgetauscht werden; also ein *einatomiges* Radical gegen ein anderes *einatomige*; ein zweiatomiges gegen ein anderes zweiatomiges oder aber gegen zwei einatomige u. s. w. Findet dabei Austausch von gleichatomigen Radicalen gegen einander statt, so bleibt die Anzahl der Molecüle ungeändert; wird dagegen ein zweiatomiges Radical durch zwei einatomige ersetzt, so spaltet sich das vorher untheilbare Molecül, weil die Ursache des Zusammenhangs wegfällt, in zwei kleinere Molecüle; umgekehrt werden bisweilen, wenn an die Stelle von zwei einatomigen Radicalen ein zweiatomiges tritt, zwei vorher getrennte Molecüle zu einem untheilbaren Ganzen (zu einem Molecül) vereinigt.

Es ist unnöthig, für solchen „doppelten Austausch“ Beispiele anzuführen; eben so kann eine weitere Ausführung der Betrachtungen über das Zerfallen oder Vereinigtwerden durch Eintritt einatomiger Radicale an die Stelle von mehratomigen oder umgekehrt umgangen werden, da diese Betrachtung in derselben Weise, in welcher ich sie früher, gelegentlich der Thiacetsäure, mittheilte, von Gerhardt auf alle Körpergruppen ausgedehnt worden ist.

Hervorgehoben zu werden verdient nur noch, dafs die Betrachtung solcher Metamorphosen als wechselseitiger Austausch ein treffliches Mittel an die Hand giebt, um die Basicität der Radicale (und der Elemente) zu erkennen.

Es läfst sich nicht läugnen, dafs die Auffassung solcher Metamorphosen als wechselseitiger Austausch wenigstens die Beziehungen, in welchen die nach der Einwirkung vorhandenen Molecüle zu den vorher dagewesenen stehen, in möglichst einfacher Weise ausdrückt. Sie ist aber, abgesehen von den oben erwähnten Additionen, auch auf eine Anzahl anderer Metamorphosen nicht anwendbar, und giebt aufserdem nicht eigentlich eine Vorstellung von dem, was während der Reaction vor sich geht; kann vielmehr (namentlich bei den gebräuchlichen Ausdrücken : ein Radical tritt aus, wird ersetzt u. s. w.) zu der offenbar irrigen Vorstellung Veranlassung geben, als existirten die Radicale (und Atome) während des Austausches, während sie gewissermafsen unterwegs sind, in freiem Zustand.

Die einfachste und auf alle chemischen Metamorphosen anwendbare Vorstellung ist folgende :

Wenn zwei Molecüle auf einander einwirken, so ziehen sie sich zunächst, vermöge der chemischen Affinität, an und lagern sich an einander; das Verhältnifs zwischen den Affinitäten der einzelnen Atome veranlafst dann, dafs Atome in stärksten Zusammenhang kommen, die vorher den verschie-

denen Molecülen angehört hatten. Defshalb zerfällt die Gruppe, welche nach einer Richtung getheilt sich an einander gelagert hatte, jetzt, indem Theilung nach anderer Richtung stattfindet*) :

vor	während	nach
a | b	a b	a b
a, | b,	a, b	a, b,

Vergleicht man dann das Product mit dem Material, so kann die Zersetzung als wechselseitiger Austausch aufgefafst werden.

In der Mehrzahl der Fälle wird die Kraft, welche die Aneinanderlagerung der Molecüle veranlafste, auch die Zersetzung hervorbringen; es ist indefs denkbar, und es kommen Fälle der Art vor, dafs die Affinität der den verschiedenen Molecülen zugehörenden Atome zwar die Anlagerung der

---

*) Man kann sich denken, dafs dabei während der Annäherung der Molecüle schon der Zusammenhang der Atome in denselben gelockert wird, weil ein Theil der Verwandtschaftskraft durch die Atome des anderen Molecüls gebunden wird, bis endlich die vorher vereinigten Atome ganz ihren Zusammenhang verlieren und die neu gebildeten Molecüle sich trennen. — Bei dieser Annahme giebt die Auffassung eine gewisse Vorstellung von dem Vorgang bei Massenwirkung und Katalyse. Gerade so nämlich, wie ein Molecül eines Stoffes auf ein Molecül eines anderen einwirkt, so wirken auch alle anderen in der Nähe befindlichen Molecüle: sie lockern den Zusammenhang der Atome. Das nächstliegende Molecül wirkt am stärksten und erleidet mit dem stofflich verschiedenen wechselseitige Zersetzung; die entfernter liegenden sind ihm dabei behülflich; sie erleiden, während sie den Zusammenhang der Atome im anderen Molecül lockern, selbst die gleiche Veränderung, sobald aber die Zersetzung stattgefunden hat, gewinnen sie ihren früheren Zusammenhang wieder. Massenwirkung und Katalyse unterscheiden sich dieser Auffassung nach nur dadurch von einander, dafs bei Massenwirkung das katalytisch-wirkende Molecül gleichartig mit einem der sich zersetzenden, bei Katalyse dagegen stofflich verschieden von beiden ist.

Molecüle, aber innerhalb derselben Bedingungen wenigstens nicht das Zerfallen der so entstandenen Atomgruppe zu zwei neuen Molecülen veranlafst.

Von besonderem Inresse sind daher die Fälle, bei welchen dss Zwischenstadium, die Aneinanderlagerung der Molecüle sich festhalten, durch willkürliche Veränderung der Bedingungen sich die Zersetzung aber doch zu Ende führen läfst. Wenn z. B. Chlorzink auf Alkohol einwirkt, so entsteht eine additionelle Verbindung; beim Erwärmen tritt dann die Zersetzung ein, die in den meisten Fällen direct erfolgt.

Die früher besprochenen additionellen Verbindungen sind solche Aneinanderlagerung zweier Molecüle, bei welchen innerhalb der gerade stattfindenden Bedingungen die Metamorphose nur bis zu der, der eigentlichen Zersetzung vorausgehenden Aneinanderlagerung geht, also gewissermafsen unvollendet bleibt. Dafs diefs auch bei den additionellen Verbindungen der dem NH_3typ zugehörenden Substanzen der Fall ist, zeigt das von Baeyer vor Kurzem entdeckte Verhalten der Arsenmethylverbindungen gegen Chlor. Das Kakodylchlorid addirt sich, indem es die für den Typ NH_3 characteristische Reaction zeigt, direct zu Chlor; der gebildete (dem Typ NH_4Cl zugehörige) Körper zerfällt dann bei gelinder Hitze zu Chlormethyl und Arsenmonomethyldichlorid. Sieht man dabei von der Bildung des krystallisirbaren Kakodyltrichlorids ab, so erscheint die Zersetzung als doppelter Austausch; aber die vorher gebildete additionelle Verbindung kann in dem Fall noch mit verhältnifsmäfsiger Leichtigkeit festgehalten werden. Das Arsenmonomethyldichlorid addirt sich ebenfalls wieder zu Chlor, aber die dabei erzeugte Verbindung ist so leicht zersetzbar, dafs es der Anwendung eines Kältegemisches bedarf, um sich davon zu überzeugen,

dafs dem s. g. doppelten Austausch eine Addition vorausgeht *).

Man kann sich leicht davon überzeugen, dafs diese Anschauung auf alle Metamorphosen anwendbar ist, die nur irgend als doppelter Austausch aufgefafst werden können, z. B. :

$$\frac{H\quad Cl}{H\quad Cl} \qquad \frac{Hg\quad Hg}{\overline{C}N\quad \overline{C}N} \qquad \left.\frac{\overline{C}_2H_3\Theta\quad H}{Cl\quad H}\right\}\Theta \qquad \left.\frac{Cl\quad H}{\overline{C}_2H_5\quad H}\right\}N.$$

Sie läfst aber auch eine Anzahl von Reactionen allen übrigen analog erscheinen, die man nicht wohl als doppelten Austausch betrachten kann. (Es sei denn, dafs man die Hyperoxyde als des wechselseitigen Austausches fähige Radicale will gelten lassen, wozu sich die Chemiker bis jetzt nicht entschliefsen konnten, obgleich es Laurent oft als einfache Consequenz verlangte.) Z. B. :

Bildung von Grubengas aus essigs. Salz u. Kalihydrat

$$\left.\frac{\overline{C}H_3\quad H}{\overline{C}\quad\Theta\Theta\quad K}\right\}\Theta \qquad \left.\frac{\overline{C}Cl_3\quad H}{\overline{C}\quad\Theta\Theta\quad K}\right\}\Theta.$$

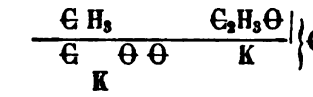
Bildung von Chloroform aus trichloressigs. Salz u. Kalihydrat

Eben so die Bildung der Acetone, der intermediären Acetone und der Aldehyde :

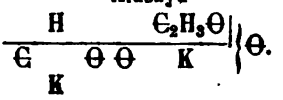
---

*) Ein solches Zerfallen findet wahrscheinlich bei allen dem Typus $NH_3 + HCl$ zugehörenden Substanzen statt; wenigstens spricht die Dampfdichte des Salmiaks, des Phosphorsuperchlorids u. s. w. dafür, dafs diese Körper nicht unzersetzt flüchtig sind, dafs ihr Dampf vielmehr ein Gemenge zweier Dämpfe ist, die bei Temperaturerniedrigung sich wieder vereinigen, wie diefs für das Teträthylammoniumjodid z. B. mit Sicherheit nachgewiesen ist. (Dieselbe Ansicht ist im Märzhefte der Annalen, CV, 390 ff., besprochen worden; die vorliegende Abhandlung Kekulé's kam der Redaction nach dem Schlusse des genannten Hefts, vor der Ausgabe desselben, zu. D. R.)

Aceton

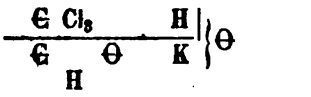


Aldehyd

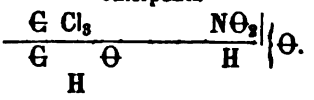


Auch die Bildung des Chlorpikrins*) bei Einwirkung von Salpetersäure auf Chloral gehört hierher und erscheint vollständig analog der Bildung des Chloroforms aus Chloral:

Chloroform



Chlorpikrin



Sind die sich zersetzenden Molecüle complicirter zusammengesetzt, so ist es möglich, dafs solche Spaltungen gleichzeitig nach verschiedener Richtung vor sich gehen; so dafs verschiedene Producte gleichzeitig und alle primär auftreten, also nicht nothwendig mehrere Reactionen auf einander folgen müssen.

Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Verbindungen.

Die schwebende Streitfrage über die Constitution und Bildung der s. g. Sulfosäuren u. s. w. läfst es zweckmäfsig erscheinen, diejenigen Wirkungen der Schwefelsäure auf organische Substanzen, bei welchen s. g. gepaarte Verbindungen entstehen, etwas genauer zu betrachten.

---

*) Ich will bei der Gelegenheit mittheilen, dafs das Chlorpikrin, von dem ich früher zeigte (diese Annalen CI, 212), dafs es durch Destillation von Salpetersäure, Alkohol und Kochsalz erhalten wird, auch entsteht: 1) wenn flüssiges oder festes Chloral mit concentrirter Salpetersäure oder mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure destillirt wird, und 2) wenn man ein Gemenge von Holzgeist und Schwefelsäure über ein Gemenge von Salpeter und Kochsalz destillirt. Beide Bildungen characterisiren das Chlorpikrin als einen Körper der Methylgruppe; nach der letzteren erscheint es als Methylchlorid, in welchem Wasserstoff durch Chlor und $N\Theta_2$ substituirt ist; nach der ersteren als nitrirtes Chloroform oder als Nitrid des dreifach-gechlorten Methyls.

Es lassen sich dabei wesentlich drei Fälle unterscheiden:

1) Mehrere Molecüle werden dadurch zu einem untheilbaren Molecül zusammengehalten, dafs das zweiatomige Radical der Schwefelsäure sich so umlagert, dafs die eine Hälfte desselben an die Stelle von *typischem* Wasserstoff tritt. Diefs ist der bei weitem häufigste Fall, es ist genau dieselbe Reaction, welche die Bildung von Schwefelsäurehydrat aus Schwefelsäureanhydrid und Wasser oder die Bildung des Nordhäuser Vitriolöls aus Schwefelsäureanhydrid und Hydrat veranlafst. Z. B.:

Sulfocarbolsäure

vor

$$\frac{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta}{S\Theta_2,\ \Theta}$$

nach

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\S\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}$$

Sulfobenzolsäure

vor

$$\frac{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}}{S\Theta_2,\ \Theta}$$

nach

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\S\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Sulfobenzid

vor

$$\frac{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}}{\left.\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right\}}+S\Theta_2,\Theta=$$

nach

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\S\Theta_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}+H_2\Theta$$

Hierher gehört, worauf ich früher schon aufmerksam machte (vgl. CIV, 149), auch die Bildung der Sulfosalicylsäure; ich habe also damals allerdings eine Analogie in dem Verhalten der Schwelsäure zur Salicylsäure und zu den meisten übrigen organischen Substanzen nachgewiesen (vgl. CV, 186)*).

*) Die Schlufsstelle meiner früheren Mittheilung bezieht sich übrigens weit weniger auf die Ansichten über die Sulfosäuren, als, wie man aus dem Zusammenhang leicht sehen kann, auf die in neuerer Zeit öfter geäufserten Ansichten über die Amidsäuren einbasischer Säuren und einige andere amidartige Körper.

2) Verhältnifsmäfsig selten sind bis jetzt die Fälle, bei welchen, bei der Umlagerung der Atome, die Hälfte des zweiatomigen Radicals $S\Theta_2$, statt an die Stelle des *typischen* Wasserstoffs zu treten, an die Stelle von *1 At. H des Radicales* tritt; bei denen also der Angriff der Schwefelsäure auf die organische Substanz gewissermafsen von der anderen Seite erfolgt. Dahin gehört die Bildung der Isethionsäure, die der Sulfoessigsäure, der Sulfobenzoësäure u. s. w.; z. B.:

Isethionsäure		Sulfobenzoësäure	
vor	nach	vor	nach
$\frac{S''\Theta_2, \Theta}{H}$	$\left.\begin{matrix} H \\ S''\Theta_2 \end{matrix}\right\}\Theta$	$\frac{S''\Theta_2, \Theta}{H}$	$\left.\begin{matrix} H \\ S''\Theta_2 \end{matrix}\right\}\Theta$
$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix} C_6H_4\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix} C_6H_4\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$

3) Bisweilen tritt bei Einwirkung von Schwefelsäure auf eine organische Säure Kohlensäure aus, z. B. bei der Bildung der Disulfosäuren von Hofmann und Buckton (oder auch Kohlenoxyd bei Bildung von Walter's Sulfocamphorsäure).

Die Bildung der Disulfometholsäure kann z. B. aufgefafst werden als ein Austausch des zweiatomigen $S\Theta_2$ gegen das zweiatomige $C\Theta$ der vorher gebildeten Sulfoessigsäure.

Sulfoessigsäure $+ S''\Theta_2, \Theta$ giebt Disulfometholsäure $+ C''\Theta, \Theta$

$$\left.\begin{matrix} CH_2 \\ C''\Theta \\ S''\Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta + S''\Theta_2, \Theta \qquad \left.\begin{matrix} CH_2 \\ S''\Theta_2 \\ S''\Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta + C''\Theta, \Theta.$$

Radicale. Typen. Rationelle Formeln.

Aus den im Vorhergehenden gegebenen Betrachtungen über den Vorgang chemischer Metamorphosen ist es klar, was ich damit sagen will: „ein Radical ist der bei einer

bestimmten Reaction gerade unangegriffen bleibende Rest.“ Man sieht deutlich, dafs „je nachdem eine Zersetzung tiefer oder weniger tief eingreift, verschieden grofse Radicale angenommen werden können.“ Die Bildung des Acetons namentlich ist von Interesse, insofern zwei gleichartige Molecüle ungleich grofse Reste dabei liefern. Da nun die Begriffe von Radical und von Typus sich gegenseitig ergänzen, ist es schon daraus einleuchtend, dafs dieselbe Substanz auch verschiedenen Typen zugezählt werden kann *).

*) Gegen diese von Gerhardt vertheidigte Ansicht sind in neuester Zeit wiederholt Widersprüche erhoben worden, indem man namentlich die bemerkenswerthen Resultate, gegen sie aufführte, welche Kopp in seinen Untersuchungen über das spec. Volum gewann. Man legt dabei den Typen eine andere Bedeutung bei, als sie eigentlich (nach Gerhardt u. s. w.) haben; statt sie für Ausdrücke gewisser Beziehungen in den Metamorphosen zu betrachten, nimmt man sie für Darstellung der Gruppirung der Atome in der bestehenden Verbindung; man legt den rationellen Formeln wieder nahezu den Werth bei, den sie früher hatten, indem man sie für Constitutionsformeln statt für Umsetzungsformeln gelten läfst. Es ist nun einleuchtend, dafs die Art, wie die Atome aus der in Zerstörung begriffenen und sich umändernden Substanz austreten, unmöglich dafür beweisend kann, wie sie in der bestehenden und unverändert bleibenden Substanz gelagert sind. Obgleich es also gewifs für eine Aufgabe der Naturforschung gehalten werden mufs, die Constitution der Materie, also wenn man will die Lagerung der Atome zu ermitteln: so mufs man zugeben, dafs nicht das Studium der chemischen Metamorphosen, sondern vielmehr nur ein vergleichendes Studium der physikalischen Eigenschaften der bestehenden Verbindungen dazu die Mittel bieten kann. Kopp's treffliche Untersuchungen werden dazu vielleicht Angriffspunkte abgeben; und es wird vielleicht möglich werden, für die chemischen Verbindungen „Constitutionsformeln“ aufstellen zu können, die dann natürlich unveränderlich sein müssen. Aber selbst wenn dies gelungen, sind verschiedene rationelle Formeln (Umsetzungsformeln) immer noch zulässig, weil ein, durch in bestimmter Weise gelagerte Atome erzeugtes Molecül, unter verschiedenen Bedingungen, in verschiedener Weise und an verschiedener Stelle sich spalten kann.

Da aufserdem der Angriff auf eine Atomgruppe bald von der einen, bald von der anderen Seite erfolgen kann, wird bisweilen ein Bestandtheil als dem Radical zugehörig betrachtet werden müssen, der bei anderen Reactionen als dem Typus angehörig erscheint. Selbst die allereinfachsten Verbindungen zeigen ein solches wechselndes Verhalten und dann natürlich in höchst auffallender Weise. Alle Cyanverbindungen z. B. können bei gewissen Reactionen als Verbindungen des Radicals Cyan = CN betrachtet werden; bei anderen Reactionen (immer dann, wenn dem Stickstoff Gelegenheit geboten wird, NH_3 zu bilden) erscheinen sie als amidartige Verbindungen, d. h. als dem NH_3typ zugehörige Körper, in welchem H ersetzt ist durch irgend einen Rest: z. B.:

Blausäure	Cyanmethyl	Cyansäure	Harnstoff	Cyanamid	Cyan
Nitril der Ameisensäure	Nitril der Essigsäure	Imid der Kohlensäure	Amid der Kohlensäure	Amid des Imids der Kohlensäure	Nitril der Oxalsäure
N, CH	$N, \mathrm{C_2H_3}$	$N\{\mathrm{CO}, H$	$N_2\{\mathrm{CO}, H_2, H_2$	$N_2\{\mathrm{C}, H_2$	$N_2, \mathrm{C_2}$*)

Betrachtet man die betreffenden Zersetzungen dieser Körper als „doppelten Austausch", so sieht man deutlich, dafs die s. g. Radicale gegen eine äquivalente Menge von Wasserstoff z. B. ausgetauscht werden. Bei der Einwirkung von Cyanmethyl auf Kalilauge z. B. tritt das dreiatomige Radical $\mathrm{C_2H_3}$ an die Stelle von 3 Atomen H, von welchen 1 dem Kalihydrat, 2 dem Wasser zugehörten; bei der Zersetzung des Harnstoffs tritt das zweiatomige Radical CO an die Stelle von 2 Atom H, welche 2 Molecülen Kalihydrat angehörten:

*) C äquivalent 4 H; $\mathrm{C_2}$ äquivalent 6 H; vgl. weiter unten.

Cyanmethyl

vor : $N, \overset{'''}{C}_2H_3 + \frac{H}{H}\Big\}\Theta$

nach : $N, H_3 \quad \frac{\overset{'''}{C}_2H_3}{K}\Big\}\Theta_2$

Harnstoff

vor : $N\Big\{\begin{matrix}H\\H\\\overset{''}{C}\Theta\end{matrix} \quad \frac{K}{H}\Big\}\Theta$

$N\Big\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix} \quad \frac{H}{K}\Big\}\Theta$

nach : $\frac{NH_3}{NH_3} \quad \begin{matrix}K\\\overset{''}{C}\Theta\\K\end{matrix}\Big\}\Theta$

Die rationellen Formeln sind Umsetzungsformeln und können, bei dem heutigen Stand der Wissenschaft, nichts anderes sein. Indem sie durch die Schreibweise die Atomgruppen andeuten, die bei gewissen Reactionen unangegriffen bleiben (Radicale), oder die Bestandtheile hervorheben, die bei gewissen oft wiederkehrenden Metamorphosen gerade eine Rolle spielen (Typen), sollen sie ein Bild geben von der chemischen Natur der Körper. Eine jede Formel also, welche gewisse Metamorphosen einer Verbindung ausdrückt, ist *rationell;* von den verschiedenen rationellen Formeln aber ist diejenige die *rationellste*, welche die gröfste Anzahl von Metamorphosen gleichzeitig ausdrückt.

Von den drei rationellen Formeln der Sulfobenzolsäure z. B. :

$$\begin{matrix}C_6H_5\\\overset{''}{S}\Theta_2\\H\end{matrix}\Big\}\Theta \qquad C_6H_5S\Theta_2\Big\}\Theta \qquad C_6H_5S\Theta_3, H$$

bezeichnet die erste : 1) dafs 1 Atom H leicht gegen Metalle ausgetauscht werden kann, 2) dafs bei Einwirkung von PCl_5 Chlor an die Stelle des typischen Θ tritt und dabei neben HCl das Chlorid $C_6H_5S\Theta_2, Cl$ entsteht; sie bezeichnet 3) dafs die Sulfobenzolsäure entstehen kann aus einer Phenyl- und einer Sulfurylverbindung; sie drückt also alle bekannten Metamorphosen dieser Säure aus und erinnert an ihre Beziehungen zum Benzol und zur Schwefelsäure. — Die

zweite drückt nur die Metamorphosen 1 und 2 aus, die dritte endlich (Wasserstoffsäurentheorie) bezeichnet nur die Salzzersetzungen und trägt allen übrigen Reactionen keine Rechnung. Die erste ist also entschieden die umfassendste und defshalb rationellste. Die Vortheile, welche die Schreibweise der Formeln nach „intermediären Typen" gerade in der Beziehung bietet, treten (aufser bei den Sulfosäuren) besonders deutlich hervor bei den complicirter zusammengesetzten stickstoffhaltigen Körpern.

Die Formel einer Aminsäure zeigt z. B.:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_2''H_2\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \Theta, \end{matrix}$$

indem sie dieselbe gleichzeitig dem Typ $H_2\Theta$ und NH_3 zuzählt, dafs dieselbe sich einerseits wie ein Hydrat, andererseits wie ein Körper des NH_3typs verhalten, also direct mit Säuren verbinden mufs u. s. w.

Die Formel des Oxamethans zeigt ebenso, dafs dieser Körper von einer Seite aus betrachtet als Amid, von der anderen als Aether erscheint:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_2''\Theta_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \Theta. \end{matrix}$$

Die zwei seither gebräuchlichen Formeln:

$$NH_2\left.\begin{matrix} (C_2''\Theta_2) \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{und} \quad N\left\{\begin{matrix} C_2\Theta_2, C_2H_5, \Theta \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

von welchen die eine das Oxamethan als Aether der Oxaminsäure, die andere als Amid der Aethyloxalsäure darstellt, sind in der That nur zusammengezogene Ausdrücke dieser Formel von verschiedenen Gesichtspunkten aus. Beides sind rationelle Formeln, die für eine gewisse Klasse von Reactionen

richtig sind; die Darstellung nach intermediären Typen ist eine Vereinigung beider und giebt als solche das vollständigste Bild.

Im allgemeinen wird immer die am weitesten auflösende Formel die Natur eines Körpers am vollständigsten ausdrücken. Wenn man also auch für gewöhnlich einer mehr empirischen Formel, die gerade die am häufigsten vorkommenden Reactionen ausdrückt, den Vorzug giebt, so muſs man doch zugeben, daſs die andere rationeller ist*).

Constitution der Radicale. Natur des Kohlenstoffs.

Es ist öfter hervorgehoben worden, daſs die Radicale nicht an sich enger geschlossene Atomgruppen, sondern nur

---

*) Für die Essigsäure gebraucht man z. B. allgemein die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$; der Bildung aus Acetonitril nach (und nach der Bildung der Ameisensäure aus Chloroform $\overset{\cdots}{C}H$, Cl_3) erhält sie die Formel: $\left.\begin{matrix}\overset{\cdots}{C}_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$ und wird dann vergleichbar mit der Metaphosphorsäure. Eine Anzahl von Zersetzungen endlich liefern Kohlensäure oder eine andere Verbindung des Radicals $\overset{\cdots}{C}O$; die Essigsäure kann danach betrachtet werden als (vgl. auch Mendius, CIII, 80):

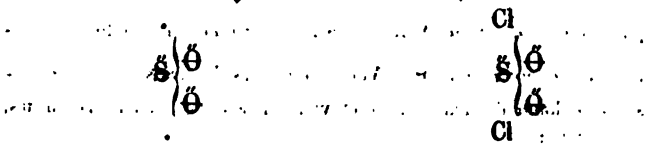
$$\begin{matrix}CH_3 & & C_6H_5\\ \overset{\cdots}{C}O & & S\overset{\cdots}{O}_2\\ H & & H\end{matrix}\Big\}O \qquad \Big\}O.$$

Sie erscheint dann der Sulfobenzolsäure analog (als Carbomethylsäure). Die merkwürdige, in neuester Zeit von Wanklyn entdeckte Bildung der Propionsäure bei Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumäthyl kann dann ganz in derselben Weise aufgefaſst werden, wie die Bildung der Sulfobenzolsäure aus Benzol und Schwefelsäureanhydrid.

Aneinanderlagerungen von Atomen sind, die in gewissen Reactionen sich nicht trennen, in andern dagegen zerfallen. Es ist von der Natur der aneinandergelagerten Atome und von der Natur der einwirkenden Substanz abhängig, ob eine Atomgruppe gerade die Rolle eines s. g. Radicals spielt, oder nicht; ob sie ein mehr oder weniger beständiges Radical ist. Man kann im Allgemeinen sagen: je gröfser die Verschiedenheit in der Natur der einzelnen Atome, um so leichter wird eine Atomgruppe, also auch ein Radical zerfallen.

Es ist unnöthig, diese Betrachtungen weiter auszudehnen; ich will also nur an Einem Beispiel zeigen, wie man sich diese Aneinanderlagerung der Atome vorstellen kann. Das Radical der Schwefelsäure $S\Theta_2$ enthält 3 Atome, von denen jedes zweiatomig ist, also 2 Verwandtschaftseinheiten repräsentirt. Bei der Aneinanderlagerung tritt je eine Verwandtschaftseinheit des einen Atoms mit einer des andern in Verbindung. Von den 6 Verwandtschaftseinheiten werden also 4 verbraucht, um die 3 Atome selbst zusammenzuhalten; 2 bleiben übrig und die Gruppe erscheint also zweiatomig; sie verbindet sich z. B. mit zwei Atomen eines einatomigen Elementes:

Radical Sulfuryl — Chlorschwefelsäure



Wirkt die Chlorschwefelsäure dann auf Wasser ein, so treten 2 HCl aus, die Reste bleiben vereinigt und man kann das entstandene Product betrachten als 2 Molecüle $H_2\Theta$, in welchen 2 Atome H vertreten sind durch die Gruppe $S\Theta_2$ *).

*) Man sieht leicht, dafs die Gruppe $S\Theta$, die unter gewissen Umständen ebenfalls die Rolle eines Radicales spielt, auch zweiatomig

In ähnlicher Weise kann man sich die Zusammenlagerung der Atome in allen Radicalen vorstellen, auch in den kohlenstoffhaltigen. Dazu ist es nur nöthig, dafs man sich eine Vorstellung bildet über die Natur des Kohlenstoffs.

Betrachtet man nun die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs (Grubengas, Methylchlorid, Chlorkohlenstoff, Chloroform, Kohlensäure, Phosgengas, Schwefelkohlenstoff, Blausäure u. s. w.), so fällt es auf, dafs die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringst-mögliche, als *Atom* erkannt haben, stets 4 Atome eines einatomigen, oder zwei Atome eines zweiatomigen Elementes bindet; dafs allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich 4 ist. Diefs führt zu der Ansicht, dafs der Kohlenstoff *vieratomig* (oder vierbasisch) ist *).

Der Kohlenstoff reiht sich demnach den drei früher besprochenen Gruppen von Elementen als bis jetzt einziger Repräsentant (die Verbindungen des Bors und Siliciums sind noch zu wenig bekannt) einer vierten Gruppe an. Seine einfachsten Combinationen mit Elementen der drei anderen Gruppen sind :

---

sein mufs. Die schwefligo Säure (als Hydrat), die nach der einen Ansicht dasselbe Radical enthält, wie die Schwefelsäure, und dem intermediären Typus $H_2 + H_2\Theta$ zugehört, ist nach der andern eine dem Typus $2\,H_2\Theta$ zugehörige Verbindung des Radicals $S\Theta$. Beide Ausdrücke sind gewissermafsen synonym.

*) Wenn man den Kohlenstoff als *vieratomiges Radical* in die Typen einführt, so erhält man für einige der schon bekannten Verbindungen verhältnifsmäfsig einfache Formeln. Es würde indefs zu weit führen, darauf näher einzugehen.

IV + 4 I IV + 2 II

IV + (II + 2 I) IV + (III + I)

oder in Beispielen:

CH_4 $COCl_2$ CO_2 CNH

CCl_4 CS_2

CH_3Cl

$CHCl_3$

Für Substanzen, die mehrere Atome Kohlenstoff enthalten, mufs man annehmen, dafs ein Theil der Atome wenigstens ebenso durch die Affinität des Kohlenstoffs in der Verbindung gehalten werde, und dafs die Kohlenstoffatome selbst sich aneinander lagern, wobei natürlich ein Theil der Affinität des einen gegen einen eben so grofsen Theil der Affinität des andern gebunden wird.

Der einfachste und defshalb wahrscheinlichste Fall einer solchen Aneinanderlagerung von zwei Kohlenstoffatomen ist nun der, dafs Eine Verwandtschaftseinheit des einen Atoms mit einer des andern gebunden ist. Von den 2×4 Verwandtschaftseinheiten der 2 Kohlenstoffatome werden also zwei verbraucht, um die beiden Atome selbst zusammenzuhalten; es bleiben mithin 6 übrig, die durch Atome anderer Elemente gebunden werden können. Mit anderen Worten: eine Gruppe von 2 Atom Kohlenstoff $= C_2$ wird sechsatomig sein, sie wird mit 6 Atomen eines einatomigen Elementes eine Verbindung bilden, oder überhaupt mit so viel Atomen, dafs die Summe der chemischen Einheiten dieser $= 6$ ist. (Z. B. Aethylwasserstoff, Aethylchlorid, Elaylchlorid, $1^1/_2$ Chlorkohlenstoff, Acetonitril, Cyan, Aldehyd, Acetylchlorid, Glycolid u. s. w.)

Treten mehr als zwei Kohlenstoffatome in derselben Weise zusammen, so wird für jedes weiter hinzutretende die Basicität der Kohlenstoffgruppe um zwei Einheiten erhöht. Die Anzahl der mit n Atomen Kohlenstoff, welche in dieser

Weise an einander gelagert sind, verbundenen Wasserstoffatome (chemische Einheiten) z. B. wird also ausgedrückt durch:

$$n(4-2)+2 = 2n+2.$$

Für $n = 5$ ist die Basicität also z. B. = 12 (Amylwasserstoff, Amylchlorid, Amylenchlorid, Valeronitril, Valeraldid, Valeryloxyd, Angelicasäure, Brenzweinsäureanhydrid u. s. w.). Seither wurde angenommen, dafs alle an den Kohlenstoff sich anlagernden Atome durch die Verwandtschaft des Kohlenstoffs gebunden werden. Man kann sich aber eben so gut denken, dafs bei mehratomigen Elementen (Θ, N u. s. w.) nur ein Theil der Verwandtschaft dieser, nur eine von den zwei Einheiten des Sauerstoffs z. B., oder nur eine von den drei Einheiten des Stickstoffs an den Kohlenstoff gebunden ist, so dafs also von den zwei Verwandtschaftseinheiten des Sauerstoffs noch eine, von den drei Verwandtschaftseinheiten des Stickstoffs noch zwei übrig bleiben, die durch andere Elemente gebunden werden können. Diese anderen Elemente stehen also mit dem Kohlenstoff nur indirect in Verbindung, was durch die typische Schreibweise der Formeln angedeutet wird:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Eben so werden durch den Sauerstoff oder den Stickstoff verschiedene Kohlenstoffgruppen zusammengehalten.

Betrachtet man solche Verbindungen wesentlich in Bezug auf diese sich so an die Kohlenstoffgruppe anlagernden Atome, so erscheint die Kohlenstoffgruppe als Radical, und man sagt dann: das Radical vertritt 1 Atom H des Typus, weil statt seiner 1 Atom H die Verwandtschaft des Θ oder N zu sättigen im Stande wäre.

Vergleicht man die Verbindungen mit einander, welche gleichviel Kohlenstoffatome im Molecül enthalten und durch

einfache Metamorphose aus einander entstehen können (z. B. Alkohol, Aethylchlorid, Aldehyd, Essigsäure, Glycolsäure, Oxalsäure u. s. w.), so kommt man zu der Ansicht, dafs sie die Kohlenstoffatome in derselben Weise gelagert enthalten, und dafs nur die um das Kohlenstoffskelet sich anlagernden Atome wechseln.

Betrachtet man dagegen die homologen Körper, so kommt man zu der Ansicht, dafs in ihnen die Kohlenstoffatome (gleichgültig wie viele in einem Molecül enthalten sind) auf dieselbe Weise, nach demselben Symmetriegesetz, aneinander gelagert sind. Bei tiefer eingreifenden Zersetzungen, bei welchen das Kohlenstoffskelet selbst angegriffen wird und in Bruchstücke zerfällt, zeigt dann jedes Bruchstück dieselbe Lagerung der Kohlenstoffatome, so dafs jedes Bruchstück der Verbindung mit der angewandten Substanz homolog, oder aus einem mit ihr homologen Körper durch einfache Metamorphose (z. B. Vertretung von Wasserstoff durch Sauerstoff) ableitbar ist.

Bei einer sehr grofsen Anzahl organischer Verbindungen kann eine solche „einfachste" Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome angenommen werden. Andere enthalten so viel Kohlenstoffatome im Molecül, dafs für sie eine dichtere Aneinanderlagerung des Kohlenstoffs angenommen werden mufs *).

Das Benzol z. B. und alle seine Abkömmlinge zeigt, ebenso wie die ihm homologen Kohlenwasserstoffe, einen solchen höheren Kohlenstoffgehalt, der diese Körper characteristisch von allen dem Aethyl verwandten Substanzen unterscheidet.

*) Man kann sich leicht davon überzeugen, dafs die Formeln dieser Verbindungen durch die „nächst einfachste" Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome construirt werden können.

Das Naphtalin enthält noch mehr Kohlenstoff. Man mufs in ihm den Kohlenstoff in noch mehr verdichteter Form, d. h. die einzelnen Atome noch enger an einander gelagert annehmen.

Vergleicht man diese kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe: das Benzol und seine Homologen und das Naphtalin, mit den Kohlenwasserstoffen der Alkoholgruppe (dem Elayl und seinen Homologen), mit welchen sie in vieler Beziehung Analogie zeigen:

Aethylen	Propylen	Butylen	Amylen
C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}
	Benzol	Toluol	Xylol
	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_{10}
		Naphtalin	
		$C_{10}H_8$	—

Vergleicht man die Kohlenwasserstoffe der zweiten Reihe mit denen der ersten, so findet man, dafs sie bei gleichem Wasserstoffgehalt 3 Atome Kohlenstoff mehr enthalten. Zwischen dem Naphtalin und dem Toluol findet dieselbe Beziehung statt. Es scheint demnach, als ob sich hier dieselbe Art der dichteren Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome wiederholte und als ob es drei Klassen von kohlenstoffhaltigen Verbindungen gäbe, die schon durch die Art der Lagerung der Kohlenstoffatome von einander unterschieden sind.

Principien einer Classification der organischen Verbindungen.

Aus den im Vorhergehenden gegebenen Betrachtungen läfst sich eine Classification der Kohlenstoffverbindungen herleiten, die ich zum Schlufs noch mittheilen will, weil es mir, nach längerem Gebrauch derselben, scheint, als gestatte sie eine verhältnifsmäfsig übersichtliche Zusammenstellung der organischen Verbindungen. Man wird diese Classification, wie ich hoffe, nicht allein übersichtlich, sondern, insofern sie

gerade auf die wichtigsten Entdeckungen der letzten Jahre begründet ist, auch zeitgemäfs finden.

Ich theile dabei die organischen Verbindungen zunächst nach dem Kohlenstoffgehalt in drei (eben erwähnte) Klassen und benutze zur Gruppirung innerhalb dieser Klassen:

1) den Uebergang einatomiger Radicale in mehratomige durch Austritt von Wasserstoff;

2) die Vertretung von Wasserstoff im Radical durch Sauerstoff, und

3) die homologen Reihen.

Die folgende Tabelle II, in welcher ich der Einfachheit wegen die Radicale zusammenstelle, wird die Art dieser Systematik klar machen.

Einatomige Radicale	Gruppe 1 C_nH_{2n+1}	Gruppe 2 $C_nH_{2n-1}O$	
	$C'H_3$	$C'HO$	
	C_2H_5	C_2H_3O	
	C_3H_7	C_3H_5O	
	C_4H_9	C_4H_7O	
Zweiatomige Radicale	**Gruppe 3** C_nH_{2n}	**Gruppe 4** $C_nH_{2n-2}O$	**Gruppe 5** $C_nH_{2n-4}O_2$
	$C''H_2$	$C''O$	—
	C''_2H_4	C_2H_2O	C''_2O_2
	C''_3H_6	C_3H_4O	—
	C''_4H_8	—	$C_4H_4O_2$
Dreiatomige Radicale (auch einatomig)	**Gruppe 6** C_nH_{2n-1}	**Gruppe 7** $C_nH_{2n-3}O$	
	$C'''H$		
	C'''_2H_3		
	C'''_3H_5	C_3H_3O	

Die Gruppe

1) umfafst die Alkohole und ihre Abkömmlinge;

2) die fetten Säuren u. s. w.;

3) die Homologen des ölbildenden Gases, die Glycole u. s. f.;

4) Kohlensäure, Glycolsäure, Milchsäure u. s. w.;

5) Oxalsäure, Bernsteinsäure und die Homologen;

6) Chloroform, die Glycerine u. s. w. und aufserdem Allylalkohol u. s. w.;

7) Acrolein, Acrylsäure und ihre Homologen u. s. w.

Schliefslich glaube ich noch hervorheben zu müssen, dafs ich selbst auf Betrachtungen der Art nur untergeordneten Werth lege. Da man indefs in der Chemie bei dem gänzlichen Mangel exact-wissenschaftlicher Principien sich einstweilen mit Wahrscheinlichkeits- und Zweckmäfsigkeitsvorstellungen begnügen mufs, schien es geeignet, diese Betrachtungen mitzutheilen, weil sie, wie mir scheint, einen einfachen und ziemlich allgemeinen Ausdruck gerade für die neuesten Entdeckungen geben und weil defshalb ihre Anwendung vielleicht das Auffinden neuer Thatsachen vermitteln kann.

Heidelberg, 16. März 1858.

Ueber den Uebergang der Bernsteinsäure in den Harn;

von Dr. *Wilhelm Hallwachs.*

In einer Abhandlung „Ueber den Uebergang organischer Säuren in den Harn“ von Buchheim und Piotrowsky *) findet sich die überraschende Angabe, dafs die Bernsteinsäure in den Organismus gebracht nicht, wie es wohl zu erwarten stand, unverändert denselben passire, sondern dafs diese, den chemischen Agentien so kräftig widerstehende Säure, nachdem sie eingenommen war, weder in dem Harn noch in den festen Excrementen wieder aufgefunden werden konnte. Ich glaubte dieses so merkwürdige Resultat durch Versuche controliren zu müssen, zumal da eine frühere Angabe von Wöhler **) vorliegt, nach welcher der unveränderte Uebergang der Bernsteinsäure in den Harn beobachtet wurde ***).

Während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, erschien eine Untersuchung über denselben Gegenstand von

*) Archiv für physiologische Heilkunde von Wunderlich, 1857. Neue Folge. 1. Band, 1. Heft, S. 42.

**) Diesen Versuch machte ich vor 35 Jahren, mit noch sehr geringer Erfahrung, sehr dürftigen Mitteln und nur ein Mal. Es ist also wahrscheinlich, dafs ich mich geirrt habe. Indessen wäre zu bemerken, dafs der damals untersuchte Hundeharn abnorm beschaffen, nämlich trübe und alkalisch war und mit Säuren stark brauste, während der von Hrn. H. untersuchte Harn schwach sauer reagirte. Mit jener abnormen Beschaffenheit könnte aber ein wirklicher Uebergang der Bernsteinsäure im Zusammenhange gestanden haben. *W.*

***) Tiedemann und Treviranus, Zeitschrift f. Physiologie, Bd. I, Heft 1, S. 141.

Kühne*), welche zu einem noch merkwürdigeren Resultate, wie das von Buchheim war, geführt hatte. Kühne hatte nämlich beobachtet, dafs Bernsteinsäure eingenommen eine bedeutende Mehrausscheidung von Hippursäure bewirke.

Selbst bei den kühnsten, fast bis an das Unerlaubte grenzenden Speculationen war es unmöglich, eine Ahnung von dem inneren Wesen dieser eigenthümlichen, ächten Metamorphose zu bekommen. Auch das Resultat von Kühne mufste defshalb einer controlirenden Untersuchung unterworfen werden. Bei Bestätigung desselben war gewifs die Hoffnung nicht unberechtigt, die Erklärung der Hippursäurebildung beim Menschen wie bei den Pflanzenfressern einen bedeutenden Schritt vorwärts zu bringen, zumal da das Vorkommen der Bernsteinsäure in Organismus zu verschiedenen Malen auf das Bestimmteste erwiesen ist. Heintz**), Boedeker***) und v. Gorup-Besanez†) haben dieselbe nachgewiesen, die Ersteren in dem wässerigen Inhalt von Echinococcenbälgen, Gorup-Besanez fand sie normal in der Thymusdrüse des Kalbes, der Thyreoidea und der Milz des Rindes. Material zur Bildung der Bernsteinsäure ist dem Organismus reichlich geboten in den Fetten, dem Stärkemehl, Zucker und äpfelsauren Salzen der Nahrung.

In wie weit wir es hoffen dürfen, von der Bernsteinsäure Aufklärung über die Hippursäurefrage zu erhalten ist in dem Folgenden dargethan.

Buchheim und Pietrowsky haben, wie ich ihre Mittheilung verstehe, niemals das bemerkte Auftreten der Hippursäure von der eingenommenen Bernsteinsäure abgeleitet,

*) Virchow's Archiv für path. Anat. u. Physiol. 1857, XII, 396—401.
**) Pogg. Ann. LXXX, 114.
***) Henle u. Pfeufer's Zeitschr. f. rationelle Medicin, N. F. VII, 127.
†) Diese Annalen XCVIII, 28.

wie Kühne glaubt, sondern sie haben nur einmal, als der Harnrückstand *sorgfältiger*, wie bei den anderen Versuchen, mit Aether ausgezogen wurde, statt Bernsteinsäure *etwas Hippursäure* erhalten.

Meine Versuche, zu deren Beschreibung ich nun übergehe, wurden an einem Hunde angestellt. Diese Thiere als Fleischfresser scheiden in ihrem Harne keine Hippursäure aus, und es durften defshalb sehr scharfe Resultate bei ihnen erwartet werden. Ehe ich mit dem Eingeben der Bernsteinsäure begann, prüfte ich die Güte der Methode, welche ich bei der Harnuntersuchung anzuwenden gedachte. Es hatte diese Methode den Zweck, Hippursäure und Bernsteinsäure aus dem Harn neben einander rein zu erhalten, um alsdann die Kalksalze der beiden Säuren mittelst Alkohol zu trennen, da in diesem wohl der hippursaure, aber nicht der bernsteinsaure Kalk löslich ist.

Einer Menge von 500 CC. Hundeharn wurden 2 Gramm bernsteinsaures Natron zugesetzt, der Harn zur Trockene gebracht, mit Schwerspathpulver fein zerrieben, darauf mit Salzsäure angesäuert und mit Alkohol bis zur völligen Erschöpfung ausgezogen. Nach der Neutralisation des so dargestellten alkoholischen Auszuges mit Natronlauge wurde der gröfste Theil des Alkohols abdestillirt, und die zurückbleibende syrupöse Flüssigkeit nach Zusatz von Oxalsäure im Wasserbade, unter Umrühren, zur Trockene gebracht. Die trockene Masse wurde nun erschöpfend mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung fast bis zur Trockene abdestillirt. Der bleibende krystallinische Rückstand wurde zur Entfernung der gelösten Oxalsäure mit Kalkmilch in der Wärme behandelt, abfiltrirt, das Filtrat bis auf ein geringes Volumen eingedunstet und alsdann mit Salzsäure sauer gemacht. Nach einigen Stunden waren die Wände wie der Boden des Schälchens mit einer zusammenhängenden krystal-

linischen Kruste bedeckt, welche sich als Bernsteinsäure erwies. Die durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle schmolzen beim Erhitzen und sublimirten theilweise. Eisenchlorid brachte in der neutralisirten Lösung einen voluminösen, hellrothbraunen, schwefelsaures Kupferoxyd einen hellblauen, im Ueberschufs nicht löslichen Niederschlag hervor. Die Lösung der Krystalle, mit einer Mischung von Weingeist, Ammoniak und Chlorbaryum versetzt, gab einen weifsen Niederschlag.

Die Brauchbarkeit der Methode war somit dargethan, da sich dieselbe, wie bereits bekannt, zum Nachweis der Hippursäure ebenfalls sehr gut eignet. Im Falle des Vorkommens beider Säuren neben einander mufsten dieselben am Ende der Operation zusammen erhalten werden.

Ich gab dem Hunde an verschiedenen Tagen, indem ich mit dem Eingeben von 2 Gramm (zu einem Versuch) begann, und bis zu 15 Gramm stieg, 64 Grm. Bernsteinsäure, welche mit Brod in Breiform gebracht von dem Thiere freiwillig gefressen wurde. Der Harn wurde nun während der nächsten 30 Stunden aufgefangen; er hatte stets eine schwach saure Reaction. Zu 9 verschiedenen Malen habe ich denselben nach der angegebenen Weise untersucht, aber *niemals* gelang es mir, weder *Hippursäure* noch *Bernsteinsäure* darin nachzuweisen. Nach diesen negativen Resultaten, welche die Angaben von Buchheim bestätigen, schien es mir nothwendig, auch die nach einer Bernsteinsäurefütterung entleerten Fäces zu untersuchen, um die verschwundene Bernsteinsäure vielleicht darin wieder aufzufinden.

Nachdem der Hund nochmals 10 Gramm Bernsteinsäure mit Brod bekommen hatte, wurden die Fäces desselben in den folgenden 36 Stunden gesammelt und der Untersuchung unterworfen. Dieselben waren von brauner Farbe und schmieriger Consistenz. Sie wurden mit verdünnter Schwefelsäure

zerrieben, in einen Kolben gebracht und wiederholt mit Alkohol ausgezogen. Der Alkoholauszug wurde, nachdem er neutralisirt war, zur Syrupsconsistenz gebracht, wieder angesäuert und dann mit Aether erschöpft. Die verdunsteten Auszüge liefsen keine Spur von Bernsteinsäure zurück, Cholestearin war der am meisten bemerkbare Bestandtheil derselben.

Ich stellte nun einen Versuch an mir selbst an. Bei einer vorzugsweisen (nicht ausschliefslichen) Fleischdiät untersuchte ich den in 24 Stunden gelassenen Harn in der Absicht, die in demselben enthaltene Menge von Hippursäure annähernd zu bestimmen. Die gesammte 1300 CC. betragende Harnmenge wurde eingedampft und dann in derselben Weise behandelt, wie oben beim Nachweis der Bernsteinsäure angegeben ist. Alle Auszüge wurden auf das Sorgfältigste bereitet, der mit Oxalsäure versetzte Rückstand mit grofsen Mengen von Aether drei Tage lang behandelt. Ich erhielt schliefslich beinahe *ein Gramm Hippursäure* (unrein gewogen).

Ich nahm jetzt am Morgen 4 Gramm Bernsteinsäure in Pillenform, sammelte wieder während der nächsten 24 Stunden meinen Harn und untersuchte ihn alsdann. Der Hippursäuregehalt desselben hatte sich nicht bemerkenswerth verändert. Ein zweiter Versuch, bei welchem ich 6 Gramm Bernsteinsäure genommen hatte, gab mir dasselbe Resultat.

Die grofse Menge von Hippursäure, welche ich in meinem Harn gefunden hatte, veranlafste mich, auch denselben von einigen meiner Bekannten zu untersuchen. Ich erhielt stets ganz ähnliche Quantitäten von Hippursäure. Man sieht hieraus, dafs der Hippursäuregehalt des normalen Harnes weit bedeutender ist, als man bisher angenommen hat. Weitere Untersuchungen werden diese Angabe gewifs bestätigen. Durch diese scheint mir auch Kühne's oben erwähntes Resultat völlig erklärbar zu sein. Die Auszüge wurden bei

der Untersuchung des nach Bernsteinsäuregenufs gelassenen Harnes wahrscheinlich sorgfältiger gemacht, als beim normalen Harn, und so die normale Menge der Hippursäure gefunden, welche Kühne nach den bisherigen Angaben allerdings für geringer halten mufste. Wo die eingenommene Bernsteinsäure bleibt, ist nicht erklärt; ob sie zuerst zum Aufbau dem Organismus eigenthümlicher Verbindungen dient, oder vielleicht sofort völlig zu Kohlensäure und Wasser verbrennt, wage ich nicht zu entscheiden.

Göttingen, 21. Februar 1858.

Ueber die Aequivalentgewichte des Baryums, des Strontiums und des Blei's;

nach *C. Marignac* *).

Marignac hat die Aequivalentgewichte des Baryums, des Strontiums und des Blei's durch neue Versuche bestimmt.

Baryum. — Das Aequivalentgewicht des Baryums war schon durch mehrere Chemiker, auch durch Marignac selbst, in der Art bestimmt worden, dafs gesucht wurde, wie viel Silber zur Ausfällung des Chlors aus einer bekannten Menge wasserfreien Chlorbaryums erforderlich ist. Marignac hat neue Versuche angestellt, welche einerseits diese früheren Bestimmungen in derselben Weise controliren, andererseits dem möglicherweise zu erhebenden Zweifel nicht ausgesetzt

*) Im Auszug aus den Archives des sciences physiques et naturelles, Mars 1858.

sein sollen, ob nicht vielleicht das Chlorbaryum bei dem Entwässern etwas Chlor verliere.

Die Versuche wurden in folgender Art angestellt. Chlorbaryumkrystalle wurden fein gepulvert; das Pulver während mehrerer Tage der Einwirkung der Luft ausgesetzt, zeigte stets dasselbe Gewicht. Von diesem Pulver wurden nach einander drei Portionen *A*, *B*, *C*, die beiden ersteren zu je 5 Grm., die letzte zu 10 Grm. abgewogen. *A* wurde zu einer Auflösung von 4,419 Grm. reinem Silber (einer zur Zersetzung des Chlorbaryums fast hinreichenden Menge) in Salpetersäure gesetzt, der die Flüssigkeit enthaltende Kolben stark geschüttelt, während 1 bis 2 Stunden an einem warmen Orte stehen gelassen, dann von einer Silberlösung von bekanntem Gehalt noch so viel zugesetzt, bis alles Chlor aus der Flüssigkeit ausgefällt war. *B* wurde allmälig und lange, zuletzt bis zum Dunkelrothglühen, in einem Platintiegel erhitzt, unter einer Glocke über Schwefelsäure erkalten gelassen, rasch gewogen, und die zur Ausfällung des Chlors nöthige Menge Silber wie bei *A* bestimmt. *C* wurde in einem grofsen Platintiegel gleichfalls bis zum Dunkelrothglühen erhitzt, dann gewogen, dann in dem Tiegel selbst in Wasser gelöst, und die Lösung mit so viel verdünnter reiner Schwefelsäure (die nochmals frisch in einem Platinapparat rectificirt worden war) versetzt, dafs diese in sehr geringem Ueberschufs vorhanden war*); nach vollendeter Zersetzung liefs Marignac den schwefels. Baryt sich absetzen, zog die überstehende Flüssigkeit mittelst einer dünn ausgezogenen Pipette ab, wusch den Niederschlag noch zweimal durch Aufgiefsen von Wasser, Umrühren und Abziehen der Flüssigkeit mittelst der

*) Die titrirte verdünnte Schwefelsäure wurde mittelst einer graduirten Burette in solcher (voraus berechneter) Menge zugegeben, dafs der Ueberschufs über die zur Zersetzung des Chlorbaryums nöthige Quantität höchstens 1 Decigrm. betrug.

Pipette aus, brachte dann den Inhalt des Tiegels auf dem Sandbad zur Trockene und erhitzte zum Rothglühen. Zur Prüfung, ob der schwefels. Baryt beim Glühen eine beginnende Reduction erlitten, wurde derselbe nach dem Wiegen mit etwas reiner concentrirter Salpetersäure befeuchtet, geglüht und wieder gewogen. Die von dem schwefels. Baryt abgesogenen Flüssigkeiten wurden vereinigt in einer Platinschale verdampft; sie liefsen jedesmal nur eine unerhebliche Menge (etwa 1 Milligrm.) eines graulichen Rückstandes.

Diese Reihe von Versuchen wurde ausgeführt I. mit Chlorbaryum, das durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt war; II mit demselben Salz nach nochmaligem Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol; III mit dem vorhergehenden Salz nach Wiederauflösen im Wasser und Ausfällen durch Einleiten von reinem Chlorwasserstoffgas.

Die Resultate der Versuche waren :

		I.	II.	III.
A : 5 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum				
brauchten	Silber	4,4205	4,4195	4,4210
B : 5 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum				
gaben	Wasser	0,7395	0,7398	0,7400
	wasserfr. Salz	4,2605	4,2602	4,2600
brauchten	Silber	4,4195	4,4200	4,4215
C : 10 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum				
gaben	Wasser	1,480	1,481	1,480
	wasserfr. Salz	8,520	8,519	8,520
	schwefels. Baryt	9,543	9,544	9,542

Die Vergleichung der unter *A* und *B* erhaltenen Resultate zeigt zunächst, dafs bei dem Entwässern des Chlorbaryums keine wahrnehmbare Spur Chlor entwich. Verdoppelt man die unter *A* angegebenen Mengen Silber und vergleicht

sie mit den bei den Versuchen *C* erhaltenen Mengen von schwefels. Baryt, so ergiebt sich hieraus das Aequivalentgewicht

des schwefels. Baryts	116,57	116,61	116,55
des Baryums	68,57	68,61	68,55,

oder im Mittel das Aequivalent des Baryums = 68,58. Berechnet man aus den Versuchen *B*, unter Voraussetzung, dafs das Chlorbaryum bei der dunklen Rothglühhitze vollkommen wasserfrei und sonst nicht verändert worden sei, das Aequivalentgewicht des Chlorbaryums und daraus das des Baryums, so findet man letzteres =

68,61	68,59	68,55,

mit dem Resultat der vorhergehenden Bestimmungen wie mit dem von Marignac's früheren Untersuchungen (68,57) übereinstimmend *).

Auch das Aequivalent des Baryums ist somit kein Multiplum nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs. Ob das Aequivalentgewicht des Baryums ein solches Multiplum von dem halben Aequivalentgewicht des Wasserstoffs und = 68,5 zu setzen sei, entscheidet Marignac nicht mit Bestimmtheit; er macht darauf aufmerksam, dafs die Reinheit der angewandten Substanzen niemals eine ganz vollkommene ist, und dafs bei allen Fällungsoperationen noch Fehlerquellen hinzukommen (namentlich dafs z. B. das aus Chlorbaryum gefällte Chlorsilber in einer etwas überschüssiges Silber enthaltenden Flüssigkeit eine Spur Chlorbaryum zurückhält), deren Unerheblichkeit für den vorliegenden Fall er allerdings in erschöpfender Weise nachgewiesen hat.

Strontium. — Das Aequivalentgewicht des Strontiums bestimmte Marignac ganz in derselben Weise wie das des

*) Die für diese Berechnungen als bekannt vorausgesetzten Aequivalentgewichte sind Ag = 108, S = 16, O = 8, Cl = 35,5.

Baryums. Zur Darstellung von reinem Chlorstrontium wurde das s. g. reine Präparat chemischer Fabriken zum Rothglühen erhitzt und dann wieder in Wasser gelöst, wobei es keinen Rückstand liefs, die Lösung während einiger Zeit mit einer bekannten kleinen Menge Schwefelsäure gekocht (der sich bildende Niederschlag wurde nachher geglüht und gewogen; sein Gewicht entsprach sehr genau dem aus der angewandten Menge Schwefelsäure für schwefelsauren Strontian sich berechnenden), in das Filtrat zur Trennung des Chlorstrontiums von etwa vorhandenem Chlorcalcium Chlorwasserstoffgas eingeleitet, wo das Chlorstrontium auskrystallisirte, dieses mit reiner Salzsäure gewaschen, ausgepreſst, an der Luft getrocknet, in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und ausgewaschen, dann getrocknet. Mit diesem Präparat wurden die unter I stehenden Versuche ausgeführt; für die unter II verzeichneten wurde dasselbe stark getrocknet, in Wasser gelöst, mit Kohlensäure behandelt und zum Kochen erhitzt, wo sich Nichts ausschied, und nach dem Erkalten wieder mit Alkohol gefällt; für die unter III angegebenen Versuche wurde das in letzterer Art behandelte Chlorstrontium nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Es wurden folgende Resultate erhalten:

A: 5 Grm. krystallisirtes Chlorstrontium

		I.	II.	III.
brauchten	Silber	4,0515	4,0495	4,0505

B: 5 Grm. krystallisirtes Chlorstrontium

gaben	Wasser	2,0278	2,0284	2,0283
	wasserfr. Salz	2,9722	2,9716	2,9717
brauchten	Silber	4,0490	4,0500	4,0490

C: 10 Grm. krystallisirtes Chlorstrontium

gaben	wasserfr. Salz	5,942	5,941	5,942
	schwfls. Strontian*)	6,887	6,8855	6,884

*) Die Menge des bei der Fällung des schwefels. Strontians gelöst bleibenden Salzes wurde bestimmt. In der von dem Niederschlag

Eine Vergleichung der Resultate *A* und *B* zeigt, dafs das Chlorstrontium bei Rothglühhitze keine wahrnehmbare Spur Chlor verliert. Berechnet man aus den Versuchen *B* durch Vergleichung der Gewichte des Chlorstrontiums und des Silbers das Aequivalentgewicht des Strontiums, so ergiebt es sich =

43,77 43,74 43,76,

im Mittel = 43,76. Vergleicht man in den Versuchen *A* und *C* die Gewichte des Silbers und des schwefels. Strontians, so ergiebt sich das Aequivalentgewicht des Strontiums hieraus =

43,79 43,82 43,77,

im Mittel = 43,79.

Auch bei diesen Versuchen zeigte es sich, dafs das Chlorsilber in einer noch etwas Silber enthaltenden Flüssigkeit eine Spur Chlorstrontium zurückhält, welche bei fortgesetztem Auswaschen mit reinem Wasser ihm entzogen werden kann. Der Einfluſs dieser Fehlerquelle ist indessen auch hier ganz unerheblich. Marignac betrachtet es als sicher, dafs das Aequivalentgewicht des Strontiums nahezu = 43,77 ist, und dafs es gewifs weder = 43,5 noch = 44 gesetzt werden darf, d. h. dafs es weder von dem ganzen noch von dem halben Aequivalentgewicht des Wasserstoffs ein Multiplum nach ganzen Zahlen ist.

Blei. — Das Aequivalentgewicht des Blei's leitete Marignac aus der Menge Silber ab, welche zur Zersetzung eines bekannten Gewichtes Chlorblei erforderlich ist. Es gelang nicht, die einer bekannten Menge Chlorblei entsprechende Menge schwefelsaures Bleioxyd mit Sicherheit zu bestimmen,

---

abgezogenen Flüssigkeit war etwa $^1/_{700}$ derselben an schwefels. Strontian enthalten, aber bei der Bestimmung der Löslichkeit des Abdampfrückstands dieser Flüssigkeit nach dem Glühen desselben wurde stets gefunden, dafs der geglühte schwefels. Strontian 6000 bis 6500 Th. Wasser zur Lösung nöthig hat.

da das Chlorblei nur schwierig bei Einwirkung von Schwefelsäure durch diese vollständig zersetzt wird. Das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigte und bei 200° getrocknete Chlorblei wurde zu einer Lösung von so viel Silber, als zu seiner Zersetzung fast hinreichend war, im festen Zustand oder in siedendem Wasser gelöst gesetzt, und später die Zersetzung vermittelst titrirter Silberlösung vollendet. Wird Chlorblei im festen Zustande zu salpetersaurer Silberlösung gebracht, so geht die Zersetzung nur langsam vor sich und das Glasgefäfs, in welchem sie stattfindet, mufs sorgfältig vor Einwirkung des Lichtes geschützt werden, da sonst aus dem bereits gefällten Chlorsilber etwas Chlor entwickelt wird, welches in die Flüssigkeit übergehend neue Mengen von Silber niederschlagen kann; im anderen Fall, wenn man das Chlorblei in siedendem Wasser gelöst der salpetersauren Silberlösung zufügt, mufs man vor dem weiteren Zusatz von titrirter Silberlösung vollständig erkalten lassen, da das Chlorsilber in einer heifsen Lösung von salpetersaurem Bleioxyd etwas löslich ist.

Chlorblei	4,9975	4,9980	5,0000	5,0000 Grm.
brauchten Silber	3,8810	3,8835	3,8835	3,8860.

Hieraus berechnet sich das Aequivalentgewicht des Bleioxyds

103,57 103,49 103,55 103,46,

im Mittel 103,52, sehr nahe übereinstimmend mit dem früher von Berzelius, durch Reduction des Bleioxyds mittelst Wasserstoff, gefundenen Resultat (103,56).

Ueber die Entstehung von Alkoholen, Säuren und Glyceriden aus Zucker;

von *C. Boedeker.*

Die Academie der Wissenschaften zu Paris hat es wohl der Mühe werth gehalten, in ihrer Correspondenz *) eine Mittheilung von Maumené über die Theorie der Alkoholgährung mitzutheilen, worin vier Formeln für die Entstehung der Alkohole der Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Capronyl-Reihe aufgestellt werden; weil sich aber für die Bildung von Methyl- und Amyl-Alkohol keine analogen Formeln, wie für jene vier, aufstellen liefsen, so wäre nach Maumené dadurch einerseits das Nichtvorkommen des Methylalkohols unter den Gährungsproducten erklärlich, andererseits aber müfste der Amylalkohol defshalb als ein Product eines anderen Processes, als der wirklichen Gährung, betrachtet werden, als deren directe Producte aber Propyl-, Butyl- und Capronyl-Alkohol zugelassen werden.

Sind wir auch nicht im Stande, experimentell die Richtigkeit oder Unrichtigkeit von Maumené's Hypothese zu beweisen, können wir also im Grunde nur andere Hypothesen dagegen aufstellen, so hoffe ich doch durch das Zusammenfassen der Frage über die Entstehung der Alkohole mit der Frage über die Entstehung der diesen Alkoholen zugehörigen flüchtigen Säuren eine der Beachtung nicht unwerthe Anschauung dieser Verhältnisse darbieten zu können, wonach dann solche Ausnahmen, wie sie von Maumené's Ansicht für das Fuselöl gefordert würden, wegfallen müfsten.

*) Compt. rend. XLV, 1021.

I. *Entstehung von Alkoholen aus Zucker.*

Lange Zeit hatte der Lehrsatz unbestritten festgestanden, dafs das Resultat der geistigen Gährung des Zuckers einfach darin bestehe, dafs $^1/_3$ vom Kohlenstoff des Zuckers, $C_{12}H_{12}O_{12}$, mit $^2/_3$ vom Sauerstoff desselben als Kohlensäure abgeschieden würde, während aller Wasserstoff des Zuckers mit $^2/_3$ von dessen Kohlenstoff und $^1/_3$ von seinem sämmtlichen Sauerstoff Weingeist bildete. Die schönen Arbeiten von Dumas, Balard, Cahours u. A. über das Fuselöl nahmen jenem — vermeintlich die ganze Alkoholgährung erschöpfenden — Lehrsatze die unbeschränkte Gültigkeit und führten zur Annahme, dafs bei der Zuckergährung mit Hefe unter gewissen Verhältnissen aufser Aethylalkohol auch bald mehr, bald weniger Amylalkohol gebildet wird.

Jahre sind seither vergangen, bis 1852*) Wurtz aus rohem Fuselöl des Kartoffelbranntweins den Alkohol der Butylreihe, $C_8H_{10}O_2$, als ein drittes Product der weinigen Hefegährung des Zuckers, darstellte.

Wieder ein Jahr später gelang es Chancel**), im Treberbranntwein, als ein viertes Gährungsproduct, den Propylalkohol, $C_6H_8O_2$, zu entdecken, und noch in demselben Jahre isolirte Faget***) den Capronylalkohol, $C_{12}H_{14}O_2$, aus dem Fuselöl des Weintreberbranntweins.

Dürfen wir nach solchen Erfahrungen behaupten, dafs mit diesen fünf Alkoholen die Zahl der bei der Hefegährung des Zuckers entstehenden Alkoholarten erschöpft sei? Ich glaube nicht. Lassen wir der Zukunft die Entscheidung dieser Frage; der Gegenwart gehört aber die Discussion darüber,

*) Compt. rend. XXXV, 310.
**) Compt. rend. XXXVII, 410.
***) Compt. rend. XXXVII, 730.

ob wir die Aufstellung einer Theorie der Alkoholgährung zulassen dürfen, welche die Entstehung von Propyl-, Butyl- und Capronyl-Alkohol wohl zu erklären vermöchte, die aber den Amylalkohol aus der Reihe der eigentlichen directen Zuckergährungsproducte ausschlösse, wie dieses Maumené thut. So lange weder experimentell, noch theoretisch etwas dazu nöthigt, für die Entstehung der verschiedenen Alkohole unähnliche Entstehungsweisen zuzulassen, müssen wir die Ansicht, welche für alle die ähnlichste einfachste Entstehungsweise voraussetzt, vorziehen.

Die Entstehung aller Alkohole, welche sich unter die allgemeine Formel $C_{2m}H_{2m+2}O_2$ ordnen lassen, läfst sich durch eine allgemeine Formel am einfachsten vorstellen:

$$3\ C_mH_mO_m = C_{2m}H_{2m+2}O_2 + mCO_2 + (m-2)HO.$$

Unter m können die ganzen Zahlen von 1 (beim Methylalkohol) bis 30 (in Melissylalkohol) steigend auftreten (C = 6, H = 1, O = 8).

Wenden wir diese abstracte Formel auf die vorliegenden concreten Fälle an zum leichteren Verständnifs ihrer Bedeutung, so haben wir:

m = 2: Aethylalkohol: $C_6H_6O_6 = C_4H_6O_2 + 2CO_2 \pm 0HO$
m = 3: Propylalkohol: $C_9H_9O_9 = C_6H_6O_2 + 3CO_2 + 1HO$
m = 4: Butylalkohol: $C_{12}H_{12}O_{12} = C_8H_{10}O_2 + 4CO_2 + 2HO$
m = 5: Amylalkohol: $C_{15}H_{15}O_{15} = C_{10}H_{12}O_2 + 5CO_2 + 3HO$
m = 6: Capronylalk.: $C_{18}H_{18}O_{18} = C_{12}H_{14}O_2 + 6CO_2 + 4HO$

Wenn sich in ähnlicher Weise die Entstehung höherer Glieder dieser Alkoholreihe als leicht möglich darstellt, so verhält sich's anders, wenn wir uns nun zu dem niedrigsten Gliede dieser Reihe wenden, zum Holzgeist, der bekanntlich unter den Gährungspoducten des Zuckers nicht nachgewiesen ist, aber aus einem dem Zucker nahestehenden Kohlehydrat, der Cellulose, bei der trocknen Destillation entsteht. Im Methylalkohol, der 2 Aeq. C enthält, wird m = 1; wir hätten also

dann nach obiger allgemeiner Formel für die Entstehung von Holzgeist aus Zucker die Formel :

m = 1 : Methylalkohol : $C_3H_8O_6 = C_2H_4O_2 + 1\ CO_2 - 1\ HO$.

Hier wird also die Menge des ausscheidenden Wassers *negativ*; mit anderen Worten : wenn der Zucker bei der Gährung Holzgeist liefern sollte, so müfsten vom Zucker zuvor die Elemente des Wassers assimilirt werden und zwar H_4O_4 von $C_{12}H_{12}O_{12}$. Offenbar liegt in dieser Forderung der Grund, warum bei der Zuckergährung kein Holzgeist gebildet wird : die Wirkung der Hefe auf den Traubenzucker äufsert sich in Spaltungen (Katalysen), nicht aber in Synthesen oder in Assimilation von getrennten Dingen.

Wer an diesen Formeln nicht gelten lassen will, dafs sie fast alle, statt aus $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder einfachen Multiplen dieser Gruppe, aus Gruppen abgeleitet sind, die aus $C_{12}H_{12}O_{12}$ durch Multiplication mit den ächten und unächten Brüchen $^1/_4$, $^2/_4$, $^3/_4$, $^4/_4$, $^5/_4$, $^6/_4$ u. s. w. entstehen, der braucht nur die betreffende Formel mit derjenigen ganzen Zahl zu multipliciren, die mit 3 m ein gerades Multiplum von 12 giebt; z. B. bei der Bildung von Amylalkohol, wo m = 5 ist, also 3 m = 15, müfste man die ganze Formel mit 4 multipliciren, um dann abzuleiten :

$$C_{60}H_{60}O_{60} = 4\ C_{10}H_{12}O_2 + 20\ CO_2 + 12\ HO.$$

Immerhin müfste man doch zugeben, dafs sich aus 5 Aeq. Traubenzucker, $C_{60}H_{60}O_{60}$, hier zuerst 4 neue — ich möchte sagen — Gährungsgruppen, 4 $C_{15}H_{15}O_{15}$, bilden, die nun, die eine, wie die andere, in 5 CO_2, 3 HO und $C_{12}H_{12}O_2$ zerfallen. Was für ein Alkohol aus der Zuckergährung hervorgeht, hängt gerade von der Art der Polymerisirung des Zuckers, von der Art dieser neu gebildeten Gährungsgruppen ab. Sehr einfach läfst sich auch das Verhältnifs zwischen der Art der gebildeten Gährungsgruppen und der Art des Alkohols vorstellen, wenn man ins Auge fafst : wie

viel Aequivalente Zucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ sind erforderlich, um 4 neue Gährungsgruppen oder 4 Aeq. des betreffenden Alkohols zu bilden? Wenn sich 4 Gährungsgruppen oder auch 4 Aeq. des Alkohols bilden

aus 2 Aeq. $C_{12}H_{12}O_{12}$, so entsteht Aethylalkohol,
„ 3 „ „ „ „ Propylalkohol,
„ 4 „ „ „ „ Butylalkohol,
„ 5 „ „ „ „ Amylalkohol,
„ 6 „ „ „ „ Capronylalkohol.

Die oben aufgestellte allgemeine Formel fordert für alle Alkoholbildungen aus Zucker (in so weit die Alkohole dieser Reihe angehören) Folgendes:

1) Vom *Kohlenstoff* des vergährenden Zuckers gehen $^2/_3$ in den Alkohol, $^1/_3$ in die Kohlensäure über.

2) Vom sämmtlichen *Wasserstoff* des Zuckers, $= 3\,m$, gehen $2\,m+2$ Aeq. in den Alkohol über, während $m-2$ Aeq. als Wasser abgeschieden werden. (Da beim Aethylalkohol $m = 2$, also $m - 2 = 0$ wird, so kann bei seiner Entstehung kein Wasser ausgeschieden werden.)

3) Vom sämmtlichen *Sauerstoff* des Zuckers, $= 3\,m$ Aeq., treten stets 2 Aeq. in den Alkohol, $^2/_3$ vom Ganzen, also $2\,m$, in die Kohlensäure, und $m - 2$ Aeq. treten in Form von Wasser aus. (Auch hier gilt, wie beim Wasserstoff: wenn $m = 2$, also $m - 2 = 0$ wird, wie beim Weingeist, so kann kein Sauerstoff als Wasser ausgeschieden werden.)

Nach Gerhardt's System mufs man nur die obige allgemeine Formel verdoppeln, wenn man dabei $C = 12$, $H = 1$, $O = 8$ setzt:

$$3\,C_mH_{2m}O_{2m} = 2\left[\begin{matrix}C_mH_{2m+1}\\H\end{matrix}\right\}O_2\Big] + mCO_4 + (m-2)\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

II. *Bildung der flüchtigen einbasischen Säuren* $C_{2n}H_{2n}O_4 = HO.\ C_{2n}H_{2n-1}O_3$ *aus Zucker.*

Von den zahlreichen Gliedern dieser Reihe vermögen wir, wie bisher, nur die vier niedrigsten Glieder: *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Propionsäure* und *Buttersäure* aus Zucker direct darzustellen. Unter den Gährungsproducten sind aber noch beobachtet von Wetherill*) *Capronsäure*, *Oenanthylsäure*, *Caprylsäure* und *Caprinsäure*; von Fehling**) Caprylsäure und Caprinsäure, von Johnson***) ebenfalls Caprinsäure, von Perrot†) noch *Pelargonsäure*. Wenn man Buttersäure in beliebiger Menge aus Zucker darstellen kann, wenn wir ferner nicht wegläugnen können, dafs — wie bei der Alkoholgährung neben Weingeist, auch die Alkohole der Propyl-, Butyl-, Amyl- und Capronyl-Reihe — neben den niedrigen Gliedern der Säurenreihe auch die höheren Glieder Capron-, Capryl-, Pelargon- und Caprinsäure unter Umständen auftreten, so kann man sich kaum der Ansicht verschliefsen, dafs auch noch höhere Glieder aus dieser Säurenreihe — Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearinsäure — aus Zucker entstehen können, und zwar auf ähnlichem Wege, wie die niedrigeren Glieder von der Propion- und Buttersäure bis zur Caprinsäure.

Wenn man die Samen von Pflanzen, die nach vollendeter Entwicklung reich an Fetten sind, in denen die ebengenannten höheren Glieder der Fettsäuren reichlich vertreten sind, in früheren Stadien untersucht, wo sie entweder Stärke oder Zucker enthalten, und das allmählige Erscheinen und Zunehmen des Fettes verfolgt; wenn man die unverkennbare

*) Chemic. Gazette 1853, 281.
**) Dingl. pol. Journ. LXXX, 77.
***) Journ. für pract. Chemie LXII, 262.
†) Compt. rend. XLV, 209.

Beziehung zwischen der Fettablagerung und der stärke- oder zuckerreichen Nahrung bei so gemästeten Thieren (und Menschen) ins Auge faſst, so meine ich, darf man sich einer Erweiterung der möglichen Entstehung von Säuren dieser Reihe aus Zucker bis zu den höchsten Gliedern nicht verschlieſsen. Auch in Betreff eines der höchsten Glieder dieser Reihe, der Cerotinsäure, $C_{54}H_{54}O_4$, eines Hauptbestandtheiles von unserem Wachs, bleibt uns schon jetzt nicht wohl eine andere Annahme übrig, als daſs sie im Organismus der Bienen aus Zucker gebildet wird.

Wenn man nun aber auch zugiebt, daſs alle Säuren dieser Reihe aus Zucker entstehen können, so ist damit freilich über die Art ihrer Entstehung noch nichts Näheres gegeben. Nur über die Bildungsweise der vier ersten haben wir einen positiven Anhalt; über die anderen läſst sich nur nach Analogie schlieſsen, daſs die Entstehung der höheren Glieder nach ähnlichen Gesetzen erfolgt, wie die der niedrigeren.

Drei Wege sind es hauptsächlich, die zur Entstehung dieser Säuren aus Zucker führen:

1) die Gährung des Zuckers;

2) die Oxydation mit Chromsäure, oder mit Hyperoxyden und Schwefelsäure;

3) vorsichtiges Schmelzen mit Alkalihydraten.

Stets wird ein Theil vom Kohlenstoff des Zuckers als Kohlensäure abgeschieden, während der gröſsere Theil in der neugebildeten Säure bleibt; ein Theil des Wasserstoffs vom Zucker wird entweder als freies Wasserstoffgas entwickelt (so kann es in 1) und 3) geschehen) oder mit dem zutretenden Sauerstoff des Oxydationsmittels zu Wasser verbunden und so abgeschieden. Ob indessen dieser Theil des Wasserstoffs frei entweicht, oder zu Wasser oxydirt wird — je nach den Umständen — das bleibt sich gleich für die Erklärung der Entstehung der Säuren und somit ist in der folgen-

den Formel der Wasserstoff stets als frei ausgeschiedener Wasserstoff gesetzt.

Wie oben für die ganze Reihe der zu einer Reihe gehörigen Alkohole eine einzige allgemeine Gleichung aufgestellt ist, so läfst sich auch die Entstehung aller Säuren der hier besprochenen Reihe $C_nH_nO_4$ aus einer allgemeinen Formel ableiten.

n soll durch die Anzahl der Kohlenstoffdoppeläquivalente — $\mathfrak{C} = 12$ — in der betreffenden Reihe gegeben sein, so haben wir die allgemeine Gleichung:

$$3\ C_nH_nO_n = C_{2n}H_{2n}O_4 + n\ CO_2 + (n-4)\ HO + H_4.$$

Wenden wir diese abstracte Formel auf vorliegende concrete Fälle an, so haben wir die folgenden Fälle:

1) n = 1: Ameisensäure: $C_2H_2O_2 = C_2H_2O_4 + 1\,CO_2 - 3\,HO + H_4$
2) n = 2: Essigsäure: $C_6H_6O_6 = C_4H_4O_4 + 2\,CO_2 - 2\,HO + H_4$
3) n = 3: Propionsäure: $C_9H_9O_9 = C_6H_6O_4 + 3\,CO_2 - 1\,HO + H_4$
4) n = 4: Buttersäure: $C_{12}H_{12}O_{12} = C_8H_8O_4 + 4\,CO_2 \pm 0\,HO + H_4$
?5) n = 5: Valeriana.: $C_{15}H_{15}O_{15} = C_{10}H_{10}O_4 + 5\,CO_2 + 1\,HO + H_4$
6) n = 6: Capronsäure: $C_{18}H_{18}O_{18} = C_{12}H_{12}O_4 + 6\,CO_2 + 2\,HO + H_4$
7) n = 7: Oenanthyls.: $C_{21}H_{21}O_{21} = C_{14}H_{14}O_4 + 7\,CO_2 + 3\,HO + H_4$
8) n = 8: Caprylsäure: $C_{24}H_{24}O_{24} = C_{16}H_{16}O_4 + 8\,CO_2 + 4\,HO + H_4$
9) n = 10: Caprinsäure: $C_{30}H_{30}O_{30} = C_{20}H_{20}O_4 + 10\,CO_2 + 6\,HO + H_4$
?10) n = 16: Palmitinsäure: $C_{48}H_{48}O_{48} = C_{32}H_{32}O_4 + 16\,CO_2 + 12\,HO + H_4$
?11) n = 18: Stearinsäure: $C_{54}H_{54}O_{54} = C_{36}H_{36}O_4 + 18\,CO_2 + 14\,HO + H_4$

Ist die von mir aufgestellte allgemeine Gleichung der Entstehung dieser Säuren aus Zucker richtig, so gelten folgende Sätze:

a) für jedes Aequivalent einer aus Zucker gebildeten Säure dieser Reihe werden stets 4 Aeq. *Wasserstoff* disponibel; d. h. entweder frei entwickelt, oder in irgend eine neue Verbindung mit benachbarten Stoffen übergeführt*); $^2/_3$

*) Vergleicht man das über die Buttersäurebildung Bekannte mit der oben für ihre Entstehung aufgestellten Formel, so könnte der Einwurf gemacht werden, dafs bei der gewöhnlichen Darstellung der

vom sämmtlichen Wasserstoff des Zuckers bleiben in der gebildeten Säure; $^1/_3$ bis 4 Aeq. werden als Wasser abgeschieden; bei 1 bis 3 wird aber diese Zahl der austretenden Wasseräquivalente eine negative Gröfse, d. h. es wird bei der Bildung dieser drei Säuren aus Zucker Wasser assimilirt und nicht eliminirt. Bei der Buttersäure, wo $n - 4 = 0$ wird, findet weder Assimilation noch Elimination statt; erst bei den höheren Gliedern wird $n - 4$ eine positive Zahl und damit beginnt die Elimination von Wasser.

b) Vom *Sauerstoff* des Zuckers werden stets 4 Aeq. zur Bildung der Säure, $^2/_3$ zur Bildung von Kohlensäure verwandt; für die in Form von Wasser austretende Menge von Sauerstoff, $n - 4$, gilt dasselbe wie für die entsprechende Menge Wasserstoff, d. h. je nachdem $n - 4$ negativ oder positiv oder $= 0$ wird, erfolgt Assimilation oder Elimination von Sauerstoff in Form von Wasser, oder keines von beiden, wo $n - 4 = 0$ wird.

c) Vom *Kohlenstoff* geht $^1/_3$ in die gebildete Kohlensäure, $^2/_3$ in die flüchtige Fettsäure über.

Buttersäure aus Zucker mittelst Käse und Kreide keineswegs immer so viel Wasserstoff entwickelt wird, als die obige Gleichung erfordert und der gebildeten Buttersäure entspricht. In diesen Fällen wird man aber auch finden, dafs nie so viel Buttersäure gebildet ist, wie dem verschwundenen Zucker entspricht; der ausgeschiedene Wasserstoff hat sich dann meistens — statt frei gasförmig zu entweichen — mit einem Theile des noch unvergohrenen Zuckers zu Mannit verbunden, der sich dann reichlich, oft als Hauptproduct, in der vergohrenen Flüssigkeit findet; verläuft die Gährung aber günstig für möglichst reichliche Bildung von Buttersäure, so ist, wie schon Engelhard und Maddrell (in diesen Annalen LXIII, 83) gezeigt haben, das Verhältnifs zwischen der entwickelten Kohlensäure und dem Wasserstoffgas nahezu das theoretisch geforderte, nämlich fast gleiche Volumina beider Gase.

III. *Die Entstehung der Glyceride aus Zucker.*

Wenn wir auch von den flüchtigen sogenannten Fettsäuren eine Anzahl künstlich aus Zucker darstellen können, die Ameisensäure durch Oxydation des Zuckers mit Chromsäure oder mit Superoxyden und Schwefelsäure, Essigsäure und Propionsäure durch Schmelzen mit Alkalihydraten, Propion- und Buttersäure durch Gährung mit Fermenten; wenn wir ferner auch Valeriansäure (Perrot?)*), Capronsäure, Oenanthylsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure unter den Gährungsproducten des Zuckers antreffen, wenn wir auch die Cerotinsäure im Wachs, wie die obigen Fettsäuren als Producte der Zerspaltung des Zuckers zulassen, so ist damit freilich noch keineswegs die Entstehung eines Glycerides aus Zucker bewiesen; wir vermögen bisher weder das Glycerin für sich, noch in Verbindung mit einer fetten Säure als Glycerid aus Zucker künstlich darzustellen. Die Erwägungen, die schon bei der Entstehung von fetten Säuren aus Zucker besprochen wurden, dafs wir nämlich in den vegetabilischen, wie animalischen Organismen so vielfach auf den Zucker als Quelle der Fettbildung hingewiesen werden, sollen hier nicht wiederholt, sondern nur in Erinnerung gerufen werden. Immerhin bleibt diese Ansicht eine Hypothese, und nur als solche stelle ich folgende allgemeine Formel auf für die neutralen Glyceride, worin auf 1 Aeq. wasserfreies Glycerin $C_6H_5O_3$ 3 Aeq. einer wasserfreien Säure $C_{2n}H_{2n-1}O_3$ enthalten sind:

n mag auch hier durch die Anzahl der Doppeläquivalente von Kohlenstoff C_2 (worin C = 6) gegeben sein:

$$3\,(C_{2n+2}H_{2n+2}O_{2n+2}) = C_6H_5O_3, 3\,C_{2n}H_{2n-1}O_3 + 3n\,CO_2 + (3n-6)\,HO + H_{10}.$$

---

*) Compt. rend. XLV, 309.

Wählen wir zur Erläuterung einige Beispiele :

Tributyrin = $C_6H_5O_3$, 3 $C_8H_7O_3$; also n = 4 :

$C_{42}H_{42}O_{42} = C_6H_5O_3$, 3 $C_8H_7O_3$ + 12 CO_2 + 6 HO + H_{10}.

Tricapranin = $C_6H_5O_3$, 3 $C_{16}H_{15}O_3$; also n = 8 :

$C_{78}H_{78}O_{78} = C_6H_5O_3$, 3 $C_{16}H_{15}O_3$ + 24 CO_2 + 18 HO + H_{10}.

Trilaurin = $C_6H_5O_3$, 3 $C_{24}H_{23}O_3$; also n = 12 :

$C_{114}H_{114}O_{114} = C_6H_5O_3$, 3 $C_{24}H_{23}O_3$ + 36 CO_2 + 30 HO + H_{10}.

Tripalmitin = $C_6H_5O_3$, 3 $C_{32}H_{31}O_3$; also n = 16 :

$C_{150}H_{150}O_{150} = C_6H_5O_3$, 3 $C_{32}H_{31}O_3$ + 48 CO_2 + 42 HO + H_{10}.

Tristearin = $C_6H_5O_3$, 3 $C_{36}H_{35}O_3$; also n = 18 :

$C_{168}H_{168}O_{168} = C_6H_5O_3$, 3 $C_{36}H_{35}O_3$ + 54 CO_2 + 48 HO + H_{10}.

Wenn sich aus dem Zucker freie Fettsäuren bilden, so werden nach meiner Formel auf jedes Aequivalent einer gebildeten Fettsäure 4 Aeq. Wasserstoff frei abgeschieden oder zur Verbindung mit benachbarten Stoffen zur Disposition gestellt; wird Sauerstoff in passender Weise dargeboten, so erfolg Bildung von Wasser, würde Stickstoff in passender Verbindung dargeboten, so bildete sich Ammoniak, mit Schwefel Schwefelwasserstoff; aber wir können nicht verkennen, dafs dieser Wasserstoff unter gewissen Umständen mit noch nicht vergohrenem Zucker sich zu Mannit verbindet; hier aber bei der Bildung der Glyceride verbindet sich ein Theil, und zwar stets auf jedes entstehende Aequivalent eines Glycerides 2 Aeq. Wasserstoff mit $C_6H_6O_6$ zu Glycerin $C_6H_8O_6$, woraus aber gleichzeitig 3 HO eliminirt und durch 3 Aeq. der gebildeten Fettsäure ersetzt werden : ohne Glycerinbildung sollten in obigen Formeln, entsprechend den 3 Aeq. der entstehenden Fettsäuren, 12 H frei werden; wir finden aber nur H_{10} überall freiwerdend, weil H_2 zur Bildung von Glycerin aus Zucker verbraucht wird.

Wenn die obigen Formeln wirklich der richtige Ausdruck für die Fettbildung aus Zucker sind — abgesehen davon, was aus dem abgeschiedenen Wasserstoff wird —, wenn also

mit der Bildung der höheren Glieder der Glyceridenreihe die Abspaltung von Kohlensäure im Vergleich zu den niedrigeren Gliedern zunimmt, so berechnet sich, dafs die Kuh aus 100 Pfund Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) 47,93 Pfund Tributyrin bilden könnte, während ein Mastochse aus derselben Menge Zucker nur 36,15 Pfund Tristearin produciren könnte. Ob die Richtigkeit derartiger Rechnungen — und somit meiner Formeln — von dieser Seite einer experimentellen Controlle unterworfen werden kann, mufs ich hier dahin gestellt sein lassen.

Zum Schlufs erlaube ich mir nur noch für die Reihe der zweibasischen Säuren $C_{2n}H_{2n-2}O_8$ eine Formel aufzustellen, die bei der ersten eine experimentelle Prüfung, wenn auch bisher keine recht scharfe, gestattet.

In die Reihe dieser Säuren gehört die Oxalsäure $C_4H_2O_8$; die Bernsteinsäure $C_8H_6O_8$ u. s. w.; dafs diese beiden Säuren aus Zucker entstehen können, ist bekannt; die erste durch Oxydation mit Salpetersäure oder durch Schmelzen mit Alkalihydraten; im letzteren Falle unter Entwickelung von H, in beiden Fällen zugleich unter Entwickelung von CO_2.

Die zweite Säure, Bernsteinsäure, erhielt Schunck*), als er Zuckerlösung — Rohrzucker, Traubenzucker oder Milchzucker — mit etwas Kalkwasser und dem Fermente der Krappwurzel, Erythrozym von ihm genannt, gähren liefs; es entwickelte sich dabei Wasserstoffgas und Kohlensäure; in der gegohrenen Flüssigkeit fand er aufser Bernsteinsäure noch Alkohol, Ameisensäure und Essigsäure.

Ich stelle für die Bildung dieser Säuren folgende Formel auf, worin n wie früher durch die Zahl der Kohlenstoff-

*) Philosoph. Mag. and Journ. of Science VIII, 181.

Doppeläquivalente C_2 (worin C = 6) in der betreffenden Säure gegeben wird :

$3\ C_nH_nO_n = C_{2n}H_{2n-2}O_8 + n\ CO_2 + (n-8)\ HO + H_{10}$.

$n=2$: Oxalsäure : $C_6H_6O_6 = C_4H_2O_8 + 2\ CO_2 - 6\ HO + H_{10}$.

$n=4$: Bernsteinsäure : $C_{12}H_{12}O_{12} = C_8H_6O_8 + 4\ CO_2 - 4\ HO + H_{10}$.

Thompson*) hat die Menge von krystallisirter Oxalsäure zu bestimmen versucht, die er aus einer bestimmten Menge Rohrzucker durch Kochen mit Salpetersäure erhielt. Seine gröfste Ausbeute aus 28 Unzen Rohrzucker betrug 32,25 Unzen krystallisirte Säure, $C_4H_2O_8 + 4$ aq. Er stellt nach seinen Resultaten die Formel auf :

$$C_{12}H_{11}O_{11} + O_{14} = 6\ CO_2 + 2\ HO + 3\ (C_2O_8,\ 3\ HO).$$

Diese Formel verspricht nur 30,9 Unzen der krystallisirten Säure aus 28 Unzen Rohrzucker; nach meiner Formel müfsten daraus 41 Unzen Oxalsäure erhalten werden. Wenn man aber erwägt, dafs die syrupdicke Mutterlauge, die auch Thompson erwähnt, nicht blofs Oxalsäure zurückhält, sondern auch noch Material für Bildung von Oxalsäure enthält; wenn man ferner beachtet, dafs von der bereits gebildeten Oxalsäure bei fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure wieder ein Theil zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden wird, so scheint mir die von Thompson erhaltene Ausbeute, dem ersten Anschein entgegen, mehr für meine Formel, als für die von Thompson zu sprechen.

Ob die in Betreff der Bildung von Bernsteinsäure aus Zucker aufgestellte Hypothese sich bewähren wird, oder nicht, mufs die Zukunft lehren; bis jetzt wissen wir nur, dafs sie bei gewisser Gährung des Zuckers unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoffgas entsteht. Dafs sie auch im animalischen Organismus aus Zucker entsteht, scheint mir sehr wahrscheinlich.

*) Pharm. Journ. and Transact. VIII, 117.

Ueber das Verhalten des Chilisalpeters, Kochsalzes und des schwefelsauren Ammoniaks zur Ackerkrume *);

von *Justus v. Liebig.*

Noch vor wenigen Jahren lehrte die wissenschaftliche Landwirthschaft, und alle practischen Männer waren davon überzeugt, dafs die Fruchtbarkeit und Ertragsfähigkeit eines Bodens bedingt und abhängig sei von dem Gehalte desselben an Humus, oder den kohlenstoffreichen Ueberresten vorangegangener Vegetationen, und jetzt glaubt Niemand mehr, der einige Einsicht besitzt, dafs — ohne die Wirksamkeit der im Stalldünger zugeführten organischen Materien in einzelnen Fällen in Zweifel zu ziehen, — die Erträge eines Feldes an kohlenstoffreichen Materien in irgend einem Verhältnifs stehen zu dem Humusgehalt des Bodens, und dafs die Fruchtbarkeit des Feldes wirklich, wie man früher glaubte, gemessen werden könnte durch seinen Humusgehalt.

Wir haben jetzt eine nähere und genauere Kenntnifs erhalten von dem Antheil, den der Humus an der Vegetation nimmt, und können die Fälle im voraus bezeichnen, in welchen seine Gegenwart nützlich oder schädlich ist. Wir wissen, dafs er nur dann nützlich ist, wenn der Boden die den Pflanzen dienlichen fixen Bodenbestandtheile in genügender Menge enthält, und dafs er nicht wirkt, wenn diese fehlen;

*) Diese Untersuchung ist, wie meine Abhandlung »Ueber einige Eigenschaften der Ackerkrume« (siehe diese Annalen CV, 109), den Berichten der technischen Commission der königl. bayr. Academie der Wissenschaften entnommen.

in Folge seiner Verwesung im Boden entsteht eine Kohlensäurequelle, durch welche die fixen Nahrungsstoffe löslich und nach allen Seiten hin verbreitbar gemacht werden.

In seinen bemerkenswerthen Versuchen über die Wirkung der Ammoniaksalze erntete Lawes in 12 Jahren auf einem und demselben Felde durch Anwendung von fixen Bodenbestandtheilen und Ammoniaksalzen an Pflanzenmasse in Weizenkorn und Stroh 51995 Pfund, auf einem zweiten Felde, in ähnlicher Weise gedüngt, stieg der Ertrag auf 53182 Pfund; es waren auf diesen beiden Feldern durch die Anwendung rein mineralischer Dungmittel auf dem einen ein Mehrertrag an Pflanzenmasse von 18525 Pfund, auf dem andern von 19713 Pfund mehr gewonnen worden, als auf einem gleich grofsen Stück ungedüngten Feldes. Es ist ganz sicher, dafs man auf beiden Feldern einen gleich hohen, vielleicht noch höheren Ertrag geerntet hätte durch Anwendung von Stalldünger, allein es kann kein Zweifel darüber bestehen, dafs die Ammoniaksalze in beiden Fällen die Wirkung der verwesenden organischen Substanzen dieses Düngers ersetzt und vertreten haben, und es liegt die Meinung nahe, dafs der Grund der Erhöhung der Erträge auf derselben Ursache beruht.

Es ist vielfach durch Thatsachen belegt worden, dafs die Wirkung der Ammoniaksalze in keine Beziehung gebracht werden kann zu ihrem Stickstoffgehalt, dafs sie nicht im Verhältnifs zu demselben steht, und es ist hiernach klar, dafs die Salze als solche, oder die Säure in dem Salze, einen Antheil an der Wirkung haben mufs.

Mit der Wirkung der salpetersauren Salze verhält es sich ganz ähnlich; das salpetersaure Natron hat in einzelnen Fällen eine mächtige Wirkung auf die Erhöhung der Erträge an Korn und Stroh, in andern ist es wirkungslos, und es beweisen die Versuche von Kuhlmann, dafs auch die Be-

sen dieser Salze eine Rolle dabei spielen. Von zwei mit salpetersaurem Natron und salpetersaurem Kalk gedüngten Wiesen brachten 250 Kilogrm. des ersten Salzes einen Mehrertrag von 2053 Kilogrm. per Hectare hervor, eine gleiche Menge salpetersauren Kalkes, worin $1^1/_4$ pC. mehr Salpetersäure enthalten ist, nur einen Mehrertrag von 693 Kilogrm., mithin das Kalksalz $^2/_3$ weniger als das Natronsalz. Schreibt man die Steigerung des Ertrags der Salpetersäure zu, so ist die Wirkung der beiden Salze völlig unverständlich.

In ähnlicher Weise und gleich räthselhaft erscheint in vielen Fällen die Wirkung des Kochsalzes. Im Jahr 1846 lieferten in Kuhlmann's Versuchen 200 Kilogrm. schwefelsaures Ammoniak einen Mehrertrag von 2533 Kilogrm. Heu; eine gleiche Menge schwefelsaures Ammoniak gab mit Zusatz von 133 Kilogrm. Kochsalz einen Mererertrag von 3173 Kilogrm. Heu, mithin 640 Kilogrm. Heu mehr, als das schwefelsaure Ammoniak für sich geliefert hatte.

Man könnte hier denken, dafs der Mangel einer Chlorverbindung, welche die Wiesenpflanzen in nicht geringer Menge enthalten, der Grund des höheren Ertrags gewesen sei; allein in den zwei anderen, in den Jahren 1845 und 1846 angestellten Versuchen mit Salmiak allein und mit Salmiak und Kochsalz, zeigte sich ein gleich grofser Unterschied. Das Wiesenstück, welches mit 200 Kilogrm. Salmiak gedüngt worden, gab in den beiden Jahren 3700 Kilogrm. per Hectare mehr Heu, als ein gleich grofses ungedüngtes, und es wurden auf einem anderen, welches mit 200 Kilogrm. Salmiak und 200 Kilogrm. Kochsalz gedüngt worden war, 5687 Kilogrm., mithin durch das Kochsalz mehr 1987 Kilogrm. Heu, oder die Hälfte mehr als durch den Salmiak allein geerntet. 200 Kilogrm. Kochsalz ohne Salmiak lieferten einen Mehrertrag von 1606 Kilogrm. Heu; der Unterschied zwischen beiden Zahlen (1987 Kilogrm. und 1606 Kilogrm.) ist nicht grofs

genug, um die Meinung auszuschliefsen, dafs die beiden Salze, der Salmiak und das Kochsalz, jedes für sich gewirkt hat, gerade so, wie wenn das andere nicht dabei gewesen wäre, oder was das nämliche ist, jedem Salz käme eine besondere Wirkung zu.

Von Seiten des Generalcomités des landwirthschaftlichen Vereins in Bayern wurden in der Gemarkung Bogenhausen, in der Nähe von München, im Sommer 1857 eine Reihe von Düngungsversuchen mit Ammoniaksalzen und gleichzeitig mit Kochsalz auf Sommergerste angestellt.

In diesen Versuchen wurden von 18 Stücken, ein jedes von 1944 Quadratfufs Fläche, eines völlig ausgetragenen Feldes, welches drei Jahre vorher in gewöhnlicher Stallmistdüngung Roggen, dann zweimal Hafer getragen hatte, vier Stücke mit Ammoniaksalzen gedüngt, ein Stück blieb ungedüngt; vier andere Stücke empfingen die nämliche Quantität Ammoniaksalze und gleichzeitig ein jedes 3080 Grm. Kochsalz ($5^1/_2$ bis 6 Pfund). Alle Stücke empfingen in den Ammoniaksalzen eine *gleiche Menge Stickstoff*.

Als Ausgangspunkt zur Ermittelung der Menge der anzuwendenden Dungmittel wurde angenommen, dafs 336 Pfund Guano (zu 500 Grm.) per Tagewerk (400 Pfund per 1 engl. Acre) einer vollen Stallmistdüngung entsprechen, wonach auf die erwähnte Fläche 20 Pfund Guano sich berechnen. Eine gute Sorte Guano wurde für diesen Zweck gewählt und vorher der Analyse unterworfen und darin 14,53 Wasser, 52,10 organische Stoffe, wovon 15,38 Ammoniak, und 33,37 Asche, gefunden. Zwanzig Pfunde dieses Guano enthielten demnach 3,07 Pfund Ammoniak. In den angewendeten Ammoniaksalzen ergab die Analyse in dem

kohlensauren Ammoniak	29,84	pC.	Ammoniak
phosphorsauren „	21,96	„	„
salpetersauren „	19,11	„	„

und es wurden diesem Gehalt entsprechend von den 8 gedachten Stücken zwei (I und V) mit 10½ Pfund (bayrisch = 560 Grm.) kohlensaurem Ammoniak, zwei (II und VI) mit 7½ Pfund salpetersaurem Ammoniak, zwei (III und VII) mit 12 Pfund phosphorsaurem Ammoniak gedüngt, zwei (IV und VIII) empfingen jedes 12 Pfund krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak; ein anderes 20 Pfund von dem analysirten Guano; die Stücke V, VI, VII, VIII empfingen gleichzeitig ein jedes 3080 Grm. Kochsalz. Da diese Versuche nicht blofs in Beziehung auf die Wirkung, welche dem Kochsalz zugeschrieben werden mufs, Interesse darbieten, so will ich sie hier vollständig mittheilen.

Ernteerträge der vier mit *Ammoniaksalzen* allein gedüngten Stücke in Gerstenkorn und Stroh in Grammen:

das ungedüngte Stück lieferte 6825 Grm. Körner u. 18375 Stroh.

das Stück	I	„	6335	„	„	„	16295	„
„ „	II	„	8470	„	„	„	16730	„
„ „	III	„	7280	„	„	„	17920	„
„ „	IV	„	6912	„	„	„	18287	„

Ernteerträge der vier mit *Ammoniaksalzen* und *Kochsalz* gedüngten Stücke in Gerstenkorn und Stroh:

Stück	V	14550	Grm. Körner	und	27020	Grm. Stroh.	
„	VI	16510	„	„	36645	„	„
„	VII	9887	„	„	24832	„	„
„	VIII	11130	„	„	27969	„	„

Mehrertrag der mit Kochsalz gedüngten Stücke V bis VIII über die mit Ammoniaksalzen gedüngten I bis IV:

Stück	V	8255	Grm. Körner	und	10815	Grm. Stroh.	
„	VI	7770	„	„	19915	„	„
„	VII	2607	„	„	6912	„	„
„	VIII	4218	„	„	9782	„	„

In der practischen Landwirthschaft hat man bei Anstellung von Düngungsversuchen gewöhnlich nur einen Zweck,

die Erhöhung der Erträge, vor Augen; wenn derselbe erreicht worden ist, so heifsen die Versuche gelungene Versuche. In diesem Sinne sind die beschriebenen Versuche, die mit und ohne Kochsalz, mifslungene Versuche, denn die gewonnenen Erträge erreichen kaum den Mittelertrag per Tagewerk; allein sie sind nicht in der Absicht angestellt, um einen Ertrag über den Mittelertrag zu gewinnen, sondern um die Wirkung der Ammoniaksalze für sich und mit Beigabe von Kochsalz zu erforschen, und in dieser Beziehung ist ihre Uebereinstimmung grofs genug, um über die physiologische Bedeutung des Kochsalzes auf den Bogenhäuser Feldern jeden Zweifel zu verbannen; in allen Fällen wurden durch die Beigabe des Kochsalzes die Erträge erhöht, das kohlensaure Ammoniak mit Kochsalz lieferte den doppelten Körnerertrag, beim salpetersauren Ammoniak mit Kochsalz nahm derselbe um 90 pC., der Strohertrag um 120 pC. zu.

Da die Mischung von salpetersaurem Ammoniak und Kochsalz die Elemente enthält von salpetersaurem Natron, so erscheint ein Gegenversuch mit salpetersaurem Natron, welcher gleichzeitig auf einem gleich grofsen Stücke desselben Feldes angestellt wurde, von besonderem Interesse. Die damit (mit 16 Pfund) gedüngte Parzelle lieferte nämlich 12320 Grm. Körner und 32480 Grm. Stroh, bei Zusatz von $5^1/_2$ Pfund Kochsalz 17920 Grm. Körner und 35780 Grm. Stroh. Das Kochsalz hatte demnach auch die Wirkung des Chilisalpeters verstärkt, und eine Mischung von beiden Salzen gab einen noch etwas höheren Ertrag an Körnern, als eine Mischung von Kochsalz mit salpetersaurem Ammoniak, worin sich die gleiche Menge Stickstoff befand. Der Versuch mit Guano (20 Pfund) lieferte von einem gleich grofsen Stück Feld 17200 Grm. Körner und 33320 Grm. Stroh.

Es ist ganz sicher, dafs an der Wirkung des Guano, der nach dem Chilisalpeter den höchsten Ertrag geliefert hat,

das darin enthaltene Ammoniak einen ganz bestimmten Antheil hatte, allein im Gegensatz zu dessen Wirkung zeigen die Versuche mit kohlensaurem Ammoniak und salpetersaurem Ammoniak, dafs eine, der in 20 Pfund Guano enthaltenen gleiche Menge Ammoniak oder Stickstoff unter gleichen Verhältnissen so gut wie wirkungslos ist.

Ich will nicht weiter auf die Folgerungen eingehen, die sich an diese Düngungsversuche mit Ammoniaksalzen knüpfen, um nicht die wichtigste Thatsache, die daraus hervorgeht, in ihrer Bedeutung zu schwächen, dafs nämlich das Kochsalz in der That eine günstige Wirkung auf die Entwickelung eines Halmgewächses, auf die Vermehrung seiner Masse an Pflanzensubstanz besitzt.

Diese Thatsache ist für den Landwirth nicht neu, aber in einer Menge von Fällen, in welchen das Kochsalz als Beigabe zu Düngmitteln als nützlich sich erwiesen hat, tritt seine Wirkung nicht klar und entschieden genug hervor, und es ist eine Regel in der Naturforschung, dafs eine Thatsache zunächst unzweifelhaft festgestellt sein mufs, ehe man ihre Erklärung versuchen darf.

Die Wirkung des Kochsalzes ist offenbar sehr ähnlich der Wirkung der Ammoniaksalze und des salpetersauren Natrons, aber wenn man die der Ammoniaksalze und des salpetersauren Natrons aus ihrem Stickstoffgehalt erklärt, weil Ammoniak und Salpetersäure unzweifelhaft Nahrungsstoffe sind, so ist diese Erklärung für das Kochsalz nicht zulässig, denn weder das Chlor noch das Kochsalz machen Bestandtheile eines Pflanzengebildes aus, und man kann darum nicht behaupten, dafs einer dieser Bestandtheile nothwendig sei, obwohl sie häufig als Aschenbestandtheile angetroffen werden.

Die in jüngster Zeit gemachten Beobachtungen über das Verhalten der Ackerkrume gegen die Nahrungsmittel der Gewächse zeigen, wie wenig gründliche Kenntnisse wir besitzen über ihre Ernährungsweise und über die Rolle, welche

der Boden durch seine physikalische Beschaffenheit dabei übernimmt, und das Verhalten der Ammoniaksalze, des Chlornatriums und des salpetersauren Natrons gegen die phosphorsauren Erdsalze in der Ackerkrume dürfte vielleicht einige Anhaltspunkte abgeben, um über die Wirkung derselben oder über eine ihrer Wirkungen auf den Pflanzenwuchs Licht zu verbreiten.

Das schwefelsaure Ammoniak, so wie andere lösliche Ammoniaksalze besitzen das Vermögen, die phosphorsauren Erdsalze in Wasser löslich zu machen, ähnlich, wie dieſs durch Wasser geschieht, welches eine gewisse Quantität Kohlensäure enthält.

Wir kennen keinen anderen Weg, durch welchen die phosphorsauren Erdsalze in den Theilen der Ackerkrume verbreitet werden, als wie durch die Vermittelung des kohlensauren Wassers, und wir erklären daraus eine der vorzüglichsten Wirkungen des Humus oder der verwesenden organischen Substanzen, weil diese eine Quelle von Kohlensäure darstellen, welche die Luft in der Ackerkrume und das sie benetzende Regenwasser an Kohlensäure bereichern.

In dieser Wirkung können offenbar die Ammoniaksalze die organischen Substanzen ersetzen, da sie die Löslichkeit eben dieser Pflanzennahrungsmittel im Wasser gleichfalls zu erhöhen vermögen.

Ich habe gefunden, dafs das salpetersaure Natron und das Kochsalz auch in den verdünntesten Lösungen die Eigenschaft, phosphorsaure Erdsalze aufzulösen, in sehr bemerkenswerthem Grade besitzen, und dafs sonach diesen Salzen ein ähnlicher Antheil an dem Ernährungsprocefs der Pflanzen zukommen mufs, den wir dem kohlensauren Wasser und den Ammoniaksalzen zuschreiben.

Ein Mafs für die Eigenschaft dieser verschiedenen Materien, die phosphorsauren Erdsalze im Wasser löslich zu machen, ist bis jetzt nicht bekannt, und ich hielt es, um den Einflufs derselben auf die Felder beurtheilen und ver-

gleichen zu können, für wichtig genug, die Gröfse dieses Lösungsvermögens durch eine Reihe von Versuchen zu ermitteln.

Die Versuche wurden mit phosphorsaurem Kalk mit zwei Aequivalenten Kalk, PO_5, 2 CaO, aq., mit dem Kalksalz sonach wie es in den mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Knochen enthalten ist, mit Knochenerde PO_5, 3 CaO, mit phosphorsaurer Bittererde PO_5, 3 MgO, und mit phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak PO_5, 2 MgO, NH_4O angestellt. Die Salzlösungen enthielten 0,002 bis 0,003 Salz oder im Liter 2 bis 3 Gramm schwefelsaures Ammoniak, Kochsalz oder salpetersaures Natron.

Man brachte die phosphorsauren Erdsalze mit den Salzlösungen im fein vertheilten Zustande zusammen und liefs sie bei gewöhnlicher Temperatur, unter jeweiligem Umschütteln, 12 bis 18 Stunden theils in offenen, theils in verschlossenen Gefäfsen stehen. Nach dieser Zeit wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und der Kalk oder die Phosphorsäure bestimmt. Die Fällung der Phosphorsäure geschah in der Regel mit einem Bleisalz, welches nach der Hand mit etwas Schwefelsäure zersetzt wurde; die Phosphorsäure wurde alsdann in der Form des Bittererde-Ammoniaksalzes bestimmt.

Löslichkeitsverhältnifs der phosphorsauren Erdsalze in einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak.

*Schwefelsaures Ammoniak *).*

1000 CC., enthaltend 0,0022 Grm. Salz, lösen 0,0792 Grm. phosphorsauren Kalk (PO_5, 2 CaO),

1000 CC. lösen 0,0767 Grm. Knochenerde,

1000 CC., enthaltend 0,003 Grm. Salz, lösen 0,1028 Grm. phosphorsaures Bittererde-Ammoniak.

*) Die Ammoniaksalze verhalten sich gegen phosphorsaure Bittererde, wie sich voraussehen liefs, auf eine besondere Weise, sie setzen sich damit um in Bittererdesalz und phosphorsaures Bittererdeammoniak, und von letzterem löst sich kaum mehr auf, als seinem Löslichkeits-

Chlornatrium.

1000 CC. Lösung, enth. 0,002 ClNa, lösen 0,0663 PO_5, 2 CaO,
1000 CC. „ „ „ „ „ 0,0457 Knochenerde, PO_5, 3CaO,
1000 CC. „ „ „ „ „ 0,0758 PO_5, 3 MgO,
1000 CC. „ „ „ „ „ 0,1234 PO_5, 2 MgO, NH_4O.

Salpetersaures Natron.

1000 CC. Lösg., enth. 0,003 Grm. Salz, lösen 0,0789 PO_5, 2 CaO,
1000 CC. „ „ „ „ „ „ 0,033 PO_5, 3 CaO,
1000 CC. „ „ „ „ „ „ 0,0619 PO_5, 3 MgO,
1000 CC. „ „ „ „ „ „ 0,0931 PO_5, 2 MgO, NH_4O.

Diese Bestimmungen ergeben, dafs 100 Kilogrm. schwefelsaures Ammoniak aufgelöst in 45000 Liter Wasser mit zweibasisch-phosphorsaurem Kalk (wie derselbe in den mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Knochen enthalten ist) in Berührung 3600 Gramm dieses phosphorsauren Kalkes aufzulösen vermögen (oder 100 Pfund schwefelsaures Ammoniak in 4500 Gallons Wasser lösen beinahe 4 Pfund phosphorsauren Kalk auf). In gleicher Weise lösen 100 Pfund Kochsalz gelöst in 50000 Liter Wasser 3300 Grm. und 100 Ko. salpetersaures Natron in 33400 Liter Wasser 2630 Grm. zweibasisch-phosphorsauren Kalk.

Die Löslichkeit des dreibasisch-phosphorsauren Kalkes in diesen Flüssigkeiten ist viel geringer.

	100 Kilogramm schwefelsaures Ammoniak	Kochsalz	salpetersaures Natron
gelöst in	54000	50000	33300 Ltr. Wasser
lösen dreibasisch-phosphors. Kalk	3400 Grm.	1500 Grm.	1200 Grm.

In dem Samen der Getreidearten, namentlich des Weizens, ist phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Bittererde, letztere

---

verhältnifs in Wasser entspricht; 1000 CC. Wasser, worin 3 Grm. schwefelsaures Ammoniak, lösten 0,358 Grm. Bittererde und 0,0224 Phosphorsäure, oder 1 Kilogrm. schwefelsaures Ammoniak 119 Grm. Bittererde, während die Auflösung 7,4 Grm. Phosphorsäure enthielt.

in überwiegend grofser Menge enthalten. In manchen Weizensorten ist die Menge der phosphorsauren Bittererde viermal, oft zehnmal gröfser als die des phosphorsauren Kalkes; in einem ähnlichen Verhältnifs ist in den Samen des Roggens, Hafers, der Gerste die Menge des Bittererdesalzes überwiegend gröfser als die des phosphorsauren Kalkes. Verhältnisse so beständiger Art können in der Cultur dieser Gewächse nicht unbeachtet bleiben, und es erscheint darum das Verhalten der obengenannten Salze gegen phosphorsaure Bittererde und phosphorsaures Bittererdeammoniak von besonderem Interesse.

	100 Kilogramm salpetersaures Natron	Kochsalz	
gelöst in	33300 Ko.	50000	Ko. Wasser,
lösen phosphorsaure Bittererde	2160 Grm.	3790	Grm.

Die Löslichkeit des phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks in den genannten Salzlösungen ist besonders grofs:

	100 Kilogramm schwefelsaures Ammoniak	Kochsalz	salpetersaures Natron	
aufgelöst in	33300	50000	33300	Ltr. Wasser,
lösen phosphorsaur. Bittererde-Ammon.	4113	6170	4655	Grm.

Die Menge von phosphorsauren Erdsalzen, die von den erwähnten Salzlösungen aufgenommen wird, steigt nicht proportional mit dem Salzgehalt der Flüssigkeit; es scheint im Gegentheil sich in Verhältnifs mehr darin aufzulösen, je verdünnter die Flüssigkeit ist *).

*) 1000 CC. Flüssigkeit enthaltend | lösen $PO_5, 2MgO, NH_4O$ | auf 1 Grm. Salz
2,2 Grm. NH_4O, SO_3 | 76,7 Milligrm. | 34,9 Milligrm.
3 „ „ „ | 113,0 „ | 37,6 „
10 „ „ „ | 147,0 „ | 14,7 „
Temperatur 14°.

Diese Thatsachen stellen fest, dafs Wasser, welches eine sehr geringe Menge Kochsalz, salpetersaures Natron oder ein Ammoniaksalz enthält, das Vermögen dadurch empfängt, die Phosphorsäure in der Form der phosphorsauren Erdsalze in Lösung übergehen zu machen, eine Fähigkeit, die es für sich nicht, oder in weit geringerem Grade besitzt, und dafs also diese schwachen Salzlösungen sich gegen die phosphorsauren Erdsalze verhalten, wie Auflösungen von Kohlensäure in Wasser, und es entsprechen z. B. 100 Ko. schwefelsaures Ammoniak in Beziehung auf das Lösungsvermögen der Auflösung dieses Salzes für phosphorsauren Kalk der Wirkung, welche 4720 Liter Kohlensäure im Wasser gelöst auf dasselbe ausüben *), und 100 Ko. Kochsalz lösen so viel phosphorsaures Bittererde-Ammoniak auf, als die wässerige Lösung von 3456 Liter Kohlensäure **).

Die gewöhnlichen Ackererden entziehen, wie man weifs, die phosphorsauren Erdsalze ihrer Auflösung in kohlensaurem Wasser; setzt man einer solchen Auflösung die Erde nach und nach zu, so verliert die Flüssigkeit bei einem gewissen Zusatz ihre Reaction auf Phosphorsäure vollständig; die Erde nimmt nur eine gewisse begrenzte Menge phosphorsaurer Erdsalze in sich auf und sättigt sich damit; wird jetzt der Mischung eine sehr kleine Menge Kochsalz, Natronsalpeter oder schwefelsaure Ammoniaklösung (enthaltend $^{8}/_{10}$ pC. Salz) zugesetzt (auf 5000 CC. Erde 60 bis 80 CC. Lösung), so löst sich sogleich eine gewisse Menge Phosphorsäure wieder auf und die gewöhnlichen Reagentien zeigen augenblicklich die

*) 1 Liter Wasser, enthaltend 880 CC. Kohlensäure, löst 0,610 Grm. phosphorsauren Kalk.

**) 1 Liter Wasser, enthaltend 800 CC. Kohlensäure, löst 1425 Mgrm. phosphorsaures Bittererde-Ammoniak.

Anwesenheit derselben in der Flüssigkeit, woraus sie verschwunden war, wieder an.

Wenn diese Mischung einige Stunden stehen gelassen wird, so verschwindet allmälig die Phosphorsäure aus der Auflösung wieder, und es kann alsdann durch den doppelten oder dreifachen Zusatz von Kochsalz, Natronsalpeter oder Ammoniaksalzlösung die Phosphorsäure nicht wieder in Lösung übergeführt werden.

Es scheint hieraus hervorzugehen, dafs die genannten Salzlösungen aus einer mit phosphorsauren Erdsalzen in der beschriebenen Weise gesättigten Ackererde nur den Theil des phosphorsauren Erdsalzes aufzulösen vermögen, welcher nicht mit der Ackererde wirklich verbunden war, wie denn unvermeidlich beim Zusammenbringen der kohlensauren Lösung des phosphorsauren Erdsalzes mit der Ackererde eine gewisse Quantität des letzteren durch Entweichen einer Portion Kohlensäure gefällt werden mufs.

Bringt man in der That eine Lösung von phosphorsauren Erdsalzen in Kochsalz-, Natronsalpeter- oder Ammoniaksalzlösung mit irgend einer Ackererde zusammen, so verschwindet die Phosphorsäure aus der Lösung, sie wird von der Ackererde zurückgehalten. Setzt man der Erde einen Ueberschufs von phosphorsauren Erdsalzen in feinvertheiltem Zustande zu, so bleibt im Gegentheil eine gewisse Portion davon in der Lösung, gerade so, wie wenn die Ackererde nicht damit gemengt gewesen wäre.

Wenn wir das Verhalten der Ammoniaksalze, des Natronsalpeters und des Kochsalzes zur Ackererde einer genaueren Betrachtung unterworfen, so ergiebt sich, dafs keines dieser Salze in der Form wirkt, in welcher es dem Boden gegeben worden ist.

Die Ammoniaksalze werden von der Ackerkrume zersetzt, das Ammoniak wird von der Erde zurückgehalten, während

die Säure des Ammoniaksalzes eine Verbindung mit Kalk, Bittererde, mit Alkalien, kurz mit irgend einem basischen Stoffe eingeht, der sich in nächster Berührung damit befindet und die Fähigkeit hat, eine Verbindung damit einzugehen.

Die Wirkung dieser Salze ist demnach zweierlei Art; einestheils wirken sie, insofern die Ackerkrume an Ammoniak bereichert wird, anderntheils durch die neue Verbindung, welche die Säure des Ammoniaksalzes gebildet hat. Die mit der Säure in Verbindung tretenden Alkalien und alkalischen Erden empfangen dadurch einen höheren Grad von Löslichkeit und Verbreitbarkeit im Boden. War der Boden reich an Bittererde oder Kalk, so werden sich Salze dieser Basen bilden, allein der Einfluſs derselben kann mit Ausnahme des Gypses für gewisse Pflanzen nicht hoch angeschlagen werden; durch Salmiak anstatt des schwefelsauren Ammoniaks entstehen Chlormagnesium und Chlorcalcium, welche eher eine schädliche als nützliche Wirkung auf die Vegetation äufsern. Dafs sich Salze dieser Basen durch Zusammenbringen der Ackererde mit Ammoniaksalzen bilden, und dafs dieselben keinen besonders günstigen Einfluſs auf die Erträge äufsern können, diefs sind Thatsachen, welche nicht bezweifelt werden können.

Wenn aber Theile der Ackerkrume, welche mit den Lösungen der Ammoniaksalze in Berührung kommen, an einzelnen Stellen phosphorsauren Kalk oder phosphorsaure Bittererde in Gestalt von groben Körnern Knochenerde oder Knochenmehl enthalten, so wird sich eine Lösung dieser phosphorsauren Erdsalze bilden, die sich im Boden verbreitet.

Die Kalisalze verhalten sich in der Ackererde in Beziehung auf die Raschheit ihrer Zersetzung ähnlich wie die Ammoniaksalze, allein ganz verschieden von diesen ist das Verhalten der Natronsalze.

Von einer Lösung von salpetersaurem Natron (enthaltend $^1/_5$ pC. Salz), welche durch ein gleiches Volum Ackererde (Bogenhauser Lehmerde) langsam hindurchsickerte, geht die Hälfte des Salzes unabsorbirt hindurch, während die andere Hälfte desselben sich in salpetersauren Kalk und salpetersaure Bittererde umsetzt. Vom Chlornatrium bleiben unter gleichen Umständen $^3/_4$ des Salzes unzersetzt.

Wenn demnach ein Feld mit salpetersaurem Natron oder Kochsalz gedüngt wird und sich durch das Regenwasser eine verdünnte Lösung dieser Salze bildet, die den Boden durchdringt, so bleibt ein grofser Theil dieser Salze unverändert im Boden, und sie müssen jetzt im feuchten Erdreich eine an sich schwache, aber durch ihre Dauer mächtige Wirkung ausüben.

Aehnlich wie die Ammoniaksalze, oder wie die durch Verwesung der organischen Bestandtheile des Mistes entstehende und im Wasser sich lösende Kohlensäure, müssen diese Salzlösungen sich mit phosphorsauren Erdsalzen an allen Stellen, wo diese angehäuft oder ungebunden von der Ackerkrume vorhanden sind, sättigen, und diese Phosphate dadurch in den einzig möglichen Zustand versetzt werden, indem sie sich durch Diffusion im Boden verbreiten können. Wenn die gelöst sich verbreitenden phosphorsauren Erdsalze mit anderen Stellen der Ackererde in Berührung kommen, welche nicht damit gesättigt sind, so nehmen diese die phosphorsauren Erdsalze auf und das Kochsalz oder das salpetersaure Natron behalten zum zweiten oder fortgesetzten Male das Vermögen, die nämliche auflösende und verbreitende Wirkung auszuüben, bis sie gänzlich in Kalk- und Bittererdesalze sich umgesetzt haben.

Wenn man den günstigen Einfluss der vergröfserten Löslichkeit und Verbreitbarkeit der Knochenerde im Boden

durch ihre Aufschliefsung mit Schwefelsäure in Betrachtung zieht, so kann die Bedeutung der oben erwähnten Eigenschaft der Ammoniaksalze, des Kochsalzes und des Chilisalpeters nicht hoch genug angeschlagen werden.

Die stärkste Düngung mit phosphorsauren Erden in grobem Pulver kann in ihrer Wirkung kaum verglichen werden mit der einer weit kleineren Menge in einem unendlichen Zustande der Zertheilung, welche bewirkt, dafs ein Theilchen derselben sich in allen Theilen der Ackerkrume befindet. Eine einzelne Wurzelfaser bedarf von dem Orte aus, wo sie den Boden berührt, unendlich wenig an Nahrung, aber zu ihrer Function und zu ihrem Bestehen gehört, dafs dieses Minimum gerade an dieser Stelle vorhanden ist; denn wenn sich die Nahrungsmittel im Wasser nicht lösen, so ist ein Ueberschufs an jeder anderen Stelle für ihre ernährende Function nicht vorhanden. Die genannten Salze besitzen nun die Eigenschaft, diese Pflanzennahrungsmittel von dem Orte aus, wo sich ein Ueberflufs befindet, nach den Stellen hin, wo daran Mangel ist, zu verbreiten, und auch wenn sie durch ihre Elemente keinen Theil an dem Ernährungsprocesse nehmen, so müssen sie dennoch einen bemerklichen Einflufs auf die Steigerung der Erträge ausüben.

Man versteht, warum diese Stoffe nur auf gewissen Bodenarten eine Wirkung äufsern und warum diese keine Dauer hat. Wenn in der That das schwefelsaure Ammoniak, der Chilisalpeter, sich vollständig in Kalk- und Magnesiaverbindungen, das Kochsalz in Chlorcalcium und Chlormagnesium sich umgesetzt haben, so hört ihre Wirkung völlig auf, und es ist eine wiederholte Düngung mit diesen Salzen nöthig, um die Wirkung zum zweitenmale hervorzubringen.

Wenn die Wirkung der Ammoniaksalze auf dem Ammoniak beruht, so ist es kaum zu begreifen, warum nach

starken Düngungen mit diesen Salzen der Theil, der im ersten Jahre nicht gewirkt hat, im zweiten nicht wirken sollte, da der Theil, welcher nicht wirkte, in derselben Form im Boden der Pflanze dargeboten wird, als der Theil, welcher gewirkt hatte.

Das schwefelsaure Ammoniak wirkt auf kieselsaure Alkalien auf eine ähnliche Weise, wie gegen phosphorsaure Erdsalze; wenn man dieses Salz in sehr verdünnter Lösung mit einer Ackererde in Berührung bringt, welche mit kieselsaurem Kali gesättigt ist und die an Wasser keine Spur von Kali abgiebt, so löst sich augenblicklich durch das Ammoniaksalz eine gewisse Menge durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbares Kali auf.

Es ist klar, dafs der Landwirth durch die geeignete Anwendung der chemischen Actionen des Kochsalzes, Chilisalpeters und der Ammoniaksalze, die mechanische Arbeit des Pfluges und die Wirkung der Atmosphäre in der Brache ersetzt und vertritt.

Man würde einen Fehler begehen, wenn man den Schlufs ziehen wollte, dafs der gleichen Eigenschaft gemäfs das Kochsalz die nämliche Wirkung haben müsse, als eine entsprechende Quantität salpetersaures Natron; denn wenn wir uns denken, was in der Regel statt haben wird, dafs beide Salze sich in Kalkverbindungen, das Kochsalz in Chlorcalcium, der Chilisalpeter in salpetersauren Kalk umsetzen, so wissen wir aus Kuhlmann's Versuchen, dafs das Chlorcalcium für sich auf das Wachsthum der verschiedenen Pflanzengattungen auf einer Wiese absolut wirkungslos oder eher schädlich ist; während der salpetersaure Kalk den Ertrag an Heu merklich steigert; dem salpetersauren Natron kommen mithin zwei günstige Wirkungen, dem Kochsalz nur eine zu, und während die Landpflanzen beträchtliche Mengen von salpetersauren

Salzen im Boden vertragen, wirken Chlorverbindungen über eine gewisse sehr enge Grenze hinaus entschieden schädlich darauf.

Alle Stoffe bezeichnen wir als Düngstoffe, wenn sie auf das Feld gebracht dessen Erträge an Pflanzenmasse erhöhen, ohne zu wissen, ob nicht manche einfach dadurch wirken, dafs sie die vorhandene Nahrung aufnahmsfähiger für die Pflanzen machen und zur Ernährung vorbereiten. Die einfache Thatsache ihres günstigen Einflusses auf die Vegetation ist noch kein Beweis, dafs sie als Nahrungsstoffe gewirkt haben. Wir vergleichen die Arbeit, welche der Pflug verrichtet, mit dem Zerkleinern der Speisen, wofür die Natur den Thieren eigene Werkzeuge gegeben hat, und wie aus den beschriebenen Versuchen hervorgeht, übernehmen manche Stoffe, wie Kochsalz, salpetersaures Natron und Ammoniaksalze, neben den Wirkungen, welche ihren Elementen zukommen, eine besondere, dem verdauenden Magen zu vergleichende Rolle, in welcher sie sich theilweise vertreten können, und insofern sie die im Boden vorhandenen Nahrungsstoffe für die Ernährung vorbereiten und aufnahmsfähiger machen, müssen sie auf das Wachsthum der Pflanze oder auf ihre Zunahme an Masse einen fördernden Einfluss ausüben.

Wenn diese Ansichten sich bestätigen, so ist es klar, dafs diese Stoffe für den practischen Betrieb eine andere Bedeutung gewinnen, als man ihnen bisher zuzuschreiben gewöhnt ist.

Ueber die Bewegung der Electricität durch die Masse eines Electrolyten;

von *H. Buff.*

Gelegentlich einer Untersuchung über den Gang der electrischen Zersetzung, worüber ich vor Kurzem*) einige Mittheilungen gemacht habe, konnte ich nicht umgehen, auch die mit dem Zersetzungsprocesse so innig verknüpfte Bewegungsweise der Electricität selbst einem aufmerksamen Studium zu unterwerfen. Die Auffassung der Sache, zu der ich gelangte, obschon principiell nichts Neues enthaltend, dürfte doch zum allgemeineren und leichteren Verständnifs des Gegenstandes einen Beitrag liefern, wefshalb ich nicht anstehe, dieselbe als Nachtrag zu dem früheren Aufsatze hier zu geben.

Man denke sich eine electrische Kette durch Platinelectroden geschlossen, die in Wasser tauchen. Der Strom sei beständig geworden, Zersetzung sei eingetreten, und die Elemente des Wassers seien in der Richtung der Zersetzung geordnet.

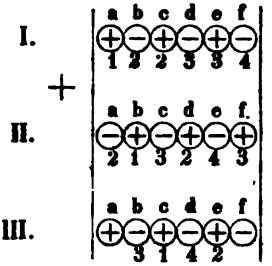
Betrachten wir den Zustand der Flüssigkeit in dem Augenblicke, da an dem positiven Pole Sauerstoff, an dem negativen Wasserstoff ausgeschieden worden; O und H mögen chemisch-proportionale Mengen beider Stoffe und E eine Electricitätsmenge bezeichnen, die als $+E$ im H und gleichzeitig als $-E$ im O eines Aequivalentes Wasser enthalten ist. Bezeichnen wir ferner in Fig. 1 mit den Buchstaben a, b, c u. s. w. bestimmte Stellen im Innern der durch die eingetauchten Platinplatten begrenzten Schicht des Electrolyten.

*) Diese Annalen CV, 145.

Die mit (+) und (−) behafteten Kreise mögen die bezüglichen Lagen der durch den Strom geordneten Wasserstoff- und Sauerstoffatome andeuten.

Ein Wasserstofftheilchen des Wasserfadens (I), dessen Sauerstoff so eben frei geworden, befindet sich in diesem Augenblicke in der Stellung a zunächst der positiven Electrode, und erscheint verbunden mit dem O des nächsten Wasseratoms, dessen H sofort zu dem O des dritten Wasseratoms getreten ist u. s. w. bis zu dem (n − 1) Atome H, welches in demselben Augenblicke mit dem nten Atome O verbunden erscheint, das sein H eben an die negative Electrode abgegeben hatte.

Fig. 1.



Da auf den Polplatten fortwährend Electricität angehäuft ist, so wird H_1 des Wasserfadens (I) abgestofsen, O_2 angezogen; beide wechseln ihre Stellen und pflanzen diese Wirkung durch die ganze Reihe fort, deren Bestandtheile dadurch sämmtlich in die unter (II) bezeichneten Stellungen eintreten.

Bei a [Fig. 1 (II)] ist auf diese Weise + E entfernt und − E zugeführt worden. Der electrische Zustand an dieser Stelle hat sich also um 2 E verändert; oder, was dasselbe ausdrückt, um bei a die frühere, in (I) betrachtete electrische Beschaffenheit wieder herzustellen, würde + 2 E zugeführt werden müssen. Es ist ganz so, als wäre + 2 E in der Richtung gegen den negativen Pol abgeflossen, oder auch − 2 E von dieser Seite her zugeströmt. Dasselbe gilt für jeden anderen Punkt in der Reihe; in jedem zeigt sich gegen vorher ein electrischer Unterschied 2 E. Während also + E in der Richtung vom positiven zum negativen Pole

und — E in umgekehrter Richtung, von Atom zu Atom, je nur um einen Schritt vorwärts gegangen, ist, wenn man nur das Resultat ins Auge faſst, genau dasselbe eingetreten, als wäre in derselben Zeit, durch jeden Querschnitt des Wasserfadens, von der einen Polplatte bis zur anderen + E in der einen Richtung und — E in umgekehrter Richtung gegangen; oder auch als wäre durch jeden Querschnitt, in der Richtung vom positiven zum negativen Pole + 2 E gegangen, oder endlich auch, könnte man sagen, aber jetzt im umgekehrten Sinne, durch jeden Querschnitt — 2 E.

Diesen 2 E, welche sich durch die Flüssigkeit bewegen, müssen andere 2 E entsprechen, die gleichzeitig durch die eine Electrode ein- und durch die andere austreten. In der That erfordert, wie bereits hervorgehoben wurde, die Herstellung des anfänglichen, Fig. 1 (II) betrachteten Zustandes der Flüssigkeit das Zuströmen von + 2 E von Seite der positiven Electrode, oder von — 2 E von Seite der negativen Electrode. Gleiche Electricitätsmengen sind also gleichzeitig durch jeden Querschnitt der geschlossenen Kette, sowohl durch die flüssigen wie die festen Bestandtheile derselben gewandert.

Werfen wir jetzt einen Blick auf das Verhalten der Bestandtheile der Flüssigkeit, der Träger des electrischen Fluidums. So oft die electropositiven Molecüle gegen den negativen Pol, die electronegativen gegen den positiven Pol, je um einen Schritt vorrücken, treten zwei beliebig gewählte ungleichartige Atome, die beim Beginne der Zersetzung noch zu Wasser verbunden waren, je um die Summe ihrer respectiven Wege weiter auseinander. Eben so grofs ist folglich der Weg, den die electrischen Massen, womit diese Atome beladen sind, in derselben Zeit beschreiben.

Die Bewegung einer Electricitätsmenge 2 E durch die Wegestrecke l im Inneren der Flüssigkeit entspricht also

der Bewegung von O und H je durch den Weg $\frac{1}{2}$ l; oder allgemeiner ausgedrückt: es ist l gleich der Summe der Wege von O und H.

Der Eintritt von zwei Aequivalenten Electricität von den Electroden in die Flüssigkeit ist gleichbedeutend mit der Ausscheidung von zwei Aequivalenten der Bestandtheile des Electrolyten. Die electrische Zersetzung von zwei Aequivalenten Wasser entspricht also der Zuführung von 1 Aeq. Sauerstoff zum positiven und 1 Aeq. Wasserstoff zum negativen Pole.

Aber wie ist es möglich, dafs an dem positiven Pole 2 O und am negativen 2 H frei werden können in derselben Zeit, während deren Verlauf dem einen dieser Pole nur O, und dem andern nur H zugeführt wird? In der That wird es nur dadurch möglich, dafs die Polflächen in die Flüssigkeit eintauchen, und dafs die Lücken, welche in den Reihen der wandernden Elemente des Wassers durch ihre Fortführung von den Polen entstehen, sich immer wieder ausfüllen können. Indem z. B. (Fig. 1, II) H_1 von der positiven gegen die negative Electrode vorgeschoben, O_2 aber ausgeschieden worden, ist eine Lücke entstanden, die sich jedoch unmittelbar wieder ausfüllt, weil noch ein zweites Wasseratom zersetzt wird, dessen H nunmehr in die Reihe eintritt, und an dieser Seite momentan das Ende derselben bildet. Der umgekehrte Vorgang findet gleichzeitig an der negativen Electrode statt. So wird der anfängliche, Fig. 1, I dargestellte Zustand immer wieder erneuert (Fig. 1, III), und die beschriebenen Vorgänge können sich in derselben Folge wiederholen, ohne dafs die bereits fortgeführten Elemente in ihren entgegengesetzten Bewegungen gestört werden.

Alles, was bisher bezüglich des Fortschreitens der Electricität durch die Masse eines einfachen Electrolyten, wie des Wassers gesagt wurde, läfst sich in gleicher Weise leicht

auch bei zersetzbaren wässerigen Lösungen in Anwendung bringen, sobald man nur die Ausgangspunkte unserer Untersuchung nicht aus dem Auge verliert. Allerdings ist es sehr wahrscheinlich, dafs die Atome eines *aufgelösten* Salzes nicht mehr in ununterbrochener Berührung stehen, gleich denen des Wassers, dafs sie vielmehr um so weiter auseinander liegen, je verdünnter die Lösung ist. Man wird daher die ohnedieſs nicht zu umgehende Hypothese gestatten müssen, dafs die Bestandtheile eines aufgelösten Electrolyten während der durch die Lösung fortschreitenden Zersetzung und Wanderung sich vermöge ihrer electrischen Ladungen bis zu gewissen Abständen von einander entfernen können, ohne gleichwohl aufzuhören, in wechselseitiger chemischer Beziehung zu bleiben.

In der vorstehenden Erklärung der Bewegung der Electricität durch die Masse einer zersetzbaren Flüssigkeit wurde die übliche Vorstellungsweise beibehalten, dafs sich an dem positiven Pole einer electrischen Kette, auch während sie geschlossen ist, nur positive Electricität, an dem negativen Pole nur negative Electricität vorfinde.

Vor einiger Zeit hat Kohlrausch *) eine andere, mit dem Vorgange der electrischen Strömung strenger übereinstimmende, und darum principiell richtigere Erklärungsweise versucht. — „Jeder Körper", sagt er, „enthält in seinem unelectrischen Zustande eine gewissermafsen zu seiner Existenz gehöriges bestimmtes Quantum Electricität. Als die Bestandtheile des Wassers sich chemisch verbanden, hatte eine Zerlegung ihrer Electricitäten stattgefunden; das Wasserstoffatom gab eine gewisse Menge — q seines negativen Theils der neutralen Electricität an das Sauerstoffatom ab, und dieses rückwärts eine Menge + q seines positiven

*) Pogg. Ann. XCVII, 397.

Theils an das Wasserstoffatom. Das letztere z. B. hat dann den Ueberschufs 2 q an freier positiver Electricität, doch ist das eine q dieses positiven Ueberschusses eigentlich als ein Mangel an negativer Electricität zu betrachten. Wird das Atom wieder von seinem Nachbar getrennt und in die Lage gebracht, in einen unelectrischen Zustand zurückkehren zu können, so wird es die an dem negativen Theile seiner neutralen Electricität fehlende Menge — q aufnehmen, das überschüssige + q aber abgeben."

Gestützt auf diese Betrachtungen und berücksichtigend, dafs durch die Drahtleitung gegen die Electroden hin zwei Ströme in entgegengesetztem Sinne laufen, der positive und der negative Strom, folgert nun Kohlrausch, „dafs die eingetauchte Polplatte in der Richtung des positiven Stromes die Hälfte der mit dem positiven Bestandtheile des Electrolyten ankommenden Electricität aufnehmen und fortführen müsse, während in entgegengesetzter Richtung der negative Strom diesem Bestandtheile die zu seiner unelectrischen Existenz nothwendige, aber noch fehlende andere Hälfte an negativer Electricität zuführen müsse. Dieselbe Strömung im metallischen Theile des Schliefsungsbogens würde dann genügen, um an der anderen, nämlich der positiven Polplatte, dem negativen Bestandtheile des Electrolyten bei seiner Ankunft das ihm Fehlende zu geben und seinen Ueberschufs fortzuleiten."

„Allein (sagt er dann weiter), wenn :

a) in jeder Secunde an jede der Polplatten doppelt so viel Electricität gelangt, als diese in derselben Richtung fortführt, und wenn

b) nach der Grotthufs'schen Ansicht die in der Secunde an den Polplatten ausgeschiedenen Quantitäten der Bestandtheile ebenfalls durch alle übrigen Querschnitte des Electrolyten gleichzeitig hindurchgehen,

so kommt der eigenthümliche Schluſs zu Stande, daſs der Strom im Electrolyten doppelt so stark sein muſs, als der im metallischen Theile des Schlieſsungsbogens."

Dieser Schluſs ist jedoch nicht gestattet, weil die zweite der hervorgehobenen Prämissen, auf welcher er beruht, unrichtig ist; denn wie oben gezeigt wurde, beträgt die Menge der durch jeden Querschnitt des Electrolyten wandernden Bestandtheile nur halb so viel, als die in gleicher Zeit an den Polflächen ausgeschiedenen Quantitäten. Kohlrausch ist übrigens dieser Umstand keineswegs entgangen, denn er bemerkt Seite 561 seines Aufsatzes: „In einer Arbeit von Daniell und Miller (Pogg. Ann. LXIV, 20) wird darauf aufmerksam gemacht, daſs die Entwickelung von einem ganzen Aequivalent der Jonen nur begleitet wird von der wirklichen Ueberführung eines halben Aequivalentes nach jeder Seite. Diese allbekannte Ansicht enthält den Schlüssel zu der Erklärung" (jenes Widerspruchs mit der Erfahrung).

Kohlrausch zeigt dann auch die Nothwendigkeit des Eintritts von Wasser zur Ausfüllung der Lücken in der Reihe der wandernden Bestandtheile, indem ohne dieses Zufliefsen die Berührung zwischen dem Electrolyten und den Polplatten und folglich die Zersetzung aufhören müfste. Nur die Art, wie er dieses Einschieben der Wassertheile erläutert, so wie einige Folgerungen, die er daran knüpft, halte ich nicht für ganz richtig, und glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich annehme, daſs die von mir gegebene Erklärung weniger leicht zu Mifsverständnissen führen dürfte.

Giefsen am 5. März 1858.

Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Niederschlages, welchen Cyankalium in Eisenoxydulsalzlösungen hervorbringt;

von *R. Fresenius.*

Es ist bekannt, dafs beim Vermischen einer Eisenoxydulsalzlösung mit Cyankalium ein gelbrother flockiger Niederschlag entsteht*). Schon in der 1842 erschienenen Abhandlung von Haidlen und mir**) ist weiter mitgetheilt, dafs der genannte Niederschlag sehr viel überschüssiges Cyankalium zu seiner Lösung erfordert, bei Zusatz von Kalilauge aber leicht und schnell zu Ferrocyankalium gelöst wird. Eine Analyse des fraglichen gelbrothen Niederschlages ist, so weit mir bekannt, nie gemacht, wohl aber von L. Gmelin***) die Vermuthung ausgesprochen worden, dafs derselbe vielleicht das wahre Einfach-Cyaneisen (FeC_2N) sein möge.

Es schien mir von Interesse, die Zusammensetzung des Niederschlages festzustellen. Da die Veränderlichkeit desselben bei der geringsten Luftberührung eine Analyse nach gewöhnlicher Art ganz unausführbar machte, so wählte ich eine ganz besondere Methode und erreichte mit derselben meinen Zweck vollkommen.

Ein Kolben, welcher 500 CC. fafste, wurde an seinem langen und geraden Halse mit einer Scala versehen, deren Theilstriche den Inhalt des Kolbens genau bezeichneten. Der

*) Handbuch der organischen Chemie von J. Liebig, S. 631.

**) Diese Annalen XLIII, 133.

***) Handbuch der organischen Chemie I, 345.

Kolben war durch einen Stopfen verschliefsbar, welcher drei Oeffnungen hatte, in denen Glasröhren luftdicht auf- und abgeschoben werden konnten. Durch die eine Röhre (I) wurde reines Wasserstoffgas eingeleitet, durch die andere (II), welche aufsen einen längeren abwärts gehenden Hebelarm hatte, der in der Regel mit einer U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Röhre verbunden war, trat das Gas aus, die mittlere (III), welche gewöhnlich durch ein Caoutchoucröhrchen mit eingestecktem Glasstab verschlossen war, diente dazu, eine Flüssigkeit aus einer mit langer dünner Abflufsröhre versehenen Quetschhahnbürette in den Kolben einlaufen zu lassen. Nachdem Alles vorgerichtet war, brachte man eine abgewogene Menge vollkommen reinen und trockenen, durch Fällung mit Alkohol bereiteten Eisenvitriols in den Kolben, leitete längere Zeit Wasserstoffgas durch denselben, brachte eine beliebige Menge luftfreien Wassers in den Kolben, löste den Eisenvitriol durch Umschütteln und liefs dann aus einer Quetschhahnbürette eine genau bestimmte, zur Fällung unzureichende Menge einer vollkommen reinen Cyankaliumlösung von genau bekanntem Gehalte durch die Röhre III einfliefsen. Man brachte jetzt auch noch luftfreies kaltes Wasser in den Kolben, bis die Flüssigkeit im Halse stand, notirte das Niveau derselben und schob dann das Rohr I, welches bisher so hinaufgedreht war, dafs es nicht in die Flüssigkeit tauchte, bis auf den Boden des Kolbens herab. Die Gasblasen, welche nun die ganze Flüssigkeitssäule durchstreichen mufsten, mischten hierbei den Inhalt des Kolbens auf's Vollständigste. Nachdem dieser Zweck erreicht war, drehte man die Röhre I wieder hinauf, liefs den Inhalt sich absetzen, was ziemlich rasch und gut geschah, verstärkte den Gasstrom ein wenig, öffnete III und schob II vorsichtig hinab, so dafs seine untere Oeffnung noch etwas über dem Niederschlag blieb. Sobald jetzt III geschlossen wurde, flofs unter

dem Einfluſs des Gasdruckes die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit aus II aus. Man ließ sie durch ein trockenes Filter laufen, nahm abgemessene Mengen derselben und bestimmte darin den Gehalt an Eisenoxydul, und später — da sich dieſs als nothwendig erwies — auch den an Kali. Da die Gesammtmenge der Flüssigkeit bekannt war, konnte der Theil auf die ganze Flüssigkeit berechnet werden, und zog man die in der Flüssigkeit enthaltenen Mengen von Eisenoxydul und Kali ab von denen, welche in Form von Eisenvitriol und Cyankalium in den Kolben gekommen waren, so erfuhr man die Mengen des Eisens und Kaliums, welche sich mit allem Cyan (denn die Flüssigkeit enthielt solches nicht mehr) zu dem rothgelben Niederschlage verbunden hatten.

Nachdem ich so das Verfahren der Analyse im Allgemeinen beschrieben habe, wende ich mich zu den einzelnen Versuchen, wobei ich bemerke, daſs ich erst im Laufe der Untersuchung darauf geführt wurde, auch den Kaligehalt der überstehenden Flüssigkeit zu bestimmen, und daſs es mir erst hierdurch gelang, eine genaue Kenntniſs des Niederschlages zu erlangen.

Erste Reihe von Versuchen.

Das verwandte Cyankalium war dargestellt durch Einleiten von Cyanwasserstoff in alkoholische Kalilösung und gutes Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol.

	1.	2.	3.
Menge des Eisenvitriols	1,8358 Grm.	1,1378 Grm.	2,3112 Grm.
Hinzugebrachte Cyankaliumlösung . . .	19,95 CC.	11,9 CC.	9,94 CC.
Gehalt der Cyankaliumlösung in 10 CC.*)	0,1547 Grm.	0,1547 Grm.	0,1547 Grm.

*) 10 CC. lieferten 0,7973 Grm. Cyansilber.

	1.	2.	3.
Gesammtvolum der Flüssigkeit	454 CC.	449,6 CC.	443,8 CC.
Zur Prüfung verwandte Flüssigkeit . . .	100 CC.	100 CC.	100 CC.
Hierzu verbrauchte Chamäleonlösung	22,6 CC.	15,05 CC.	22,1 CC.
Titer der Chamäleonlösung, 100 CC. = Eisen	0,09016	0,08956	0,32470.

Aus diesen Daten berechnen sich in den drei Niederschlägen folgende Mengen von Eisen und Cyan, bezogen auf 1 Aeq. = 28 Eisen.

	1.	2.	3.
Eisen	28,0	28,0	28,0
Cyan	31,19	30,57	29,27.

Man ersieht, dafs bei allen drei Versuchen auf 1 Aeq. Eisen mehr als 1 Aeq. Cyan (26) kommt, und zwar sind die Verhältnisse bei den drei Versuchen also :

Bei 1 1 Aeq. Fe : 1,19 Aeq. Cy
„ 2 1 „ „ : 1,17 „ „
„ 3 1 „ „ : 1,13 „ „

Das Verhältnifs 1 Aeq. : 1 Aeq., welches dem FeCy entspricht, wurde somit in keinem Versuche genau erreicht, dasjenige aber war das genauere, bei welchem das Eisen am meisten vorgewaltet hatte.

Zweite Reihe von Versuchen.

Die Cyankaliumlösung war bereitet durch Neutralisation einer abgemessenen Menge wässeriger Cyanwasserstoffsäure, welche in 10 CC. 0,1984 Cyan und 0,0019 Schwefelsäure enthielt, mit reiner Kalilauge von genau bekanntem Gehalte. 20 CC. der so erhaltenen Cyankaliumlösung enthielten 0,1504 Cyan und 0,2277 Grm. Kalium, von denen 0,2263 an Cyan

und 0,0014 an Schwefelsäure gebunden waren. Der Cyangehalt der Blausäure war mit fast genau übereinstimmenden Resultaten durch Wägung des Cyansilbers und durch Titriren mit Jod bestimmt worden.

1) 2,5765 Grm. Eisenvitriol wurden in der Wasserstoffatmosphäre in luftfreiem Wasser gelöst und 20 CC. der Cyankaliumlösung hinzugebracht. Das Gesammtvolum der Flüssigkeit betrug 463,5 CC. Davon wurden mehrmals je 50 CC. mit Chamäleonlösung titrirt und im Mittel gebraucht 12,55 CC. 100 CC. Chamäleonlösung entsprachen 1,6095 Eisenvitriol.

Der Niederschlag enthielt hiernach auf 0,14183 Eisen 0,1504 Cyan, oder auf 28 Eisen 29,7 Cyan, d. i. auf 1 Aeq. Eisen 1,14 Aeq. Cyan.

Diefs Resultat stimmte somit sehr gut mit denen der ersten Versuchsreihe und zeigte dasselbe eigenthümliche Verhältnifs zwischen Eisen und Cyan. Es war diefs nur dadurch erklärlich, dafs der Niederschlag Cyankalium in unlöslicher Verbindung enthielt. Zur Entscheidung dieser Frage diente der folgende Versuch.

2) 1,5434 Grm. Eisenvitriol wurden wie in 1) behandelt. Die zugesetzte Cyankaliumlösung, von demselben Gehalte wie in 1), betrug 20 CC., das Gesammtvolum der Flüssigkeit 466 CC. Von der Flüssigkeit gebrauchten 50 CC. in mehreren Versuchen im Mittel 19,3 CC. einer Chamäleonlösung, von der 100 CC. 0,4638 Eisenvitriol entsprachen. — Je 100 CC. der filtrirten Lösung wurden mit Chlorwasser, dann mit Chlorbaryum in geringem Ueberschufs, schliefslich mit Ammon und kohlensaurem Ammon versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat abgedampft, der Rückstand geglüht und gewogen. Erhalten wurde Chlorkalium 0,0807 und 0,0823, im Mittel 0,0815.

Berechnet man den Theil auf die ganze Flüssigkeit und aus dem Chlorkalium das Kalium, so ergiebt sich, dafs die Lösung 0,1991, und folglich der Niederschlag 0,2277 — 0,1991 = 0,0286 Kalium enthielt. Berechnet man jetzt auch aus den oben angeführten Zahlen den Eisengehalt des Niederschlages und ferner die Menge des Cyans, welche von dem im Niederschlage enthaltenen Kalium zu Cyankalium gebunden ist, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Niederschlages:

Eisen	0,1428	= 0,2742	Eisencyanür
Cyan	0,1314		
Kalium	0,0286	= 0,0476	Cyankalium
Cyan	0,0190		
	0,3218	0,3218.	

Die Menge des Eisens verhält sich zu der des damit verbundenen Cyans wie 28 (1 Aeq.) : 25,76 (0,99 Aeq.), also fast genau wie 1 Aeq. : 1 Aeq.

Somit besteht der Niederschlag aus

Eisencyanür (FeCy)	85,21 pC.
Cyankalium (KCy)	14,79 „
	100,00 pC.

Das Cyankalium ist mit dem Eisencyanür in unlöslicher Verbindung, die Menge des in den Niederschlag eingehenden ist nicht constant, sondern sie wechselt und wird um so geringer, je mehr das Eisen bei der Bildung des Niederschlages vorgewaltet hat, wie sich aus den Versuchen der ersten Reihe ergiebt. Der Niederschlag ist somit als durch mitgerissenes Cyankalium mehr oder weniger verunreinigtes Eisencyanür zu betrachten.

In Betreff seiner Eigenschaften bemerke ich noch folgendes:

In Wasserstoffatmosphäre und bei 0° C. dargestellt, erscheint der flockige Niederschlag im ersten Augenblick roth,

später gelb-orangeroth. Stellt man ihn dagegen in lauwarmer Flüssigkeit dar, so erscheint er blafsgelb; möglich, dafs die verschiedenen Färbungen verschiedenen Wassergehalten entsprechen, was experimentell schwer zu beweisen sein wird. Läfst man auf den Niederschlag, ohne ihn aus der Wasserstoffatmosphäre zu bringen, reine Cyankaliumlösung einwirken, so nimmt man in der Kälte keine merkliche Lösung wahr, beim Erwärmen der Flüssigkeit löst sich derselbe dagegen auf, und arbeitet man, wie ich diefs that, mit Flüssigkeiten von bekanntem Gehalte, so erkennt man leicht, dafs vollständige Lösung erst dann eintritt, wenn auf 1 Aeq. FeCy mindestens 2 Aeq. KCy zugesetzt worden sind. Zusatz von etwas Kalilauge erleichtert und beschleunigt die Lösung. Dieselbe enthält Ferrocyankalium.

Wascht man den Niederschlag mit kaltem Wasser in der Wasserstoffatmosphäre aus, bis das Filtrat keine Schwefelsäure mehr enthält, und filtrirt ihn dann an der Luft ab, so wird er sofort durch Sauerstoffaufnahme schön blau. Der so veränderte Niederschlag ist Eisenferrocyanid + Eisenoxydhydrat und enthält noch immer Kalium. Die Umwandlung wird durch folgendes Schema dargestellt:

$$9\,FeCy + 3\,O = Fe_2O_3 + Fe_7Cy_9 = Fe_2O_3 + Fe_4Cfy_3.$$

Läfst man bei Luftabschlufs auf den ausgewaschenen Niederschlag luftfreie verdünnte Kalilauge wirken, so löst er sich unter Ausscheidung von Eisenoxydulhydrat zu Ferrocyankalium ($3\,FeCy + 2\,KO = 2\,FeO + Cy_3Fe, 2\,K$). — Verdünnte ausgekochte Schwefelsäure bei Luftabschlufs einwirkend zersetzt den Niederschlag unter Blaufärbung.

Bestimmung der Salpetersäure;

von *Demselben.*

Die Methode von Pelouze*) zur Bestimmung der Salpetersäure giebt, wenn man sie mit aller Sorgfalt nach der gegebenen Vorschrift ausführt, zuweilen gute, zuweilen unrichtige, nie ganz zuverlässige Resultate. Hierin stimmen Alle überein, welche sich kritisch mit dem genannten Verfahren beschäftigt haben, vgl. Fr. Mohr**), Abel und Bloxam***). Auch die vielfachen in meinem Laboratorium angestellten Versuche hatten mich längst zu denselben Resultaten geführt.

Als Gründe der mangelhaften Genauigkeit sind folgende zu nennen:

a. Vor Allem Einwirkung von Luft auf das in dem Kolben neben Wasserdampf vorhandene Stickoxydgas, wodurch Salpetersäure regenerirt wird.

b. Nicht vollständiges Austreiben des Stickoxyds aus der Flüssigkeit, wodurch sie mehr Chamäleonlösung reducirt, als ihrem Eisenoxydulgehalte entspricht, — ein Umstand, der nur bei verdünnten Lösungen zu befürchten ist.

c. Entweichen von Salpetersäure, bevor sie auf das Eisenchlorür eingewirkt hat; bei sehr raschem Kochen der Flüssigkeit nach Zusatz des salpetersauren Salzes und bei relativ geringem Ueberschufs an Eisenchlorür zu besorgen.

---

*) Compt. rend. XXIV, 209; Journ. f. pract. Chem. XL, 324.

**) Lehrbuch der Titrirmethode I, 216.

***) Quart. Journ. of the Chem. Soc. IX, 97; auch Journ. f. pract. Chem. LXIX, 262.

d. Wohl auch zuweilen Verlust an Eisen bei unvorsichtigem Kochen; namentlich dann zu befürchten, wenn ein Theil des Eisenchlorürs und Eisenchlorids sich oberhalb der Flüssigkeit in fester Gestalt absetzt.

Es ist mir jetzt gelungen, die Ausführung des Pelouze'schen Verfahrens so wesentlich zu modificiren, dafs alle diese Fehlerquellen vermieden und Resultate erlangt werden, die in Betreff ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit vollkommen befriedigend sind.

Man nehme eine tubulirte Retorte von etwa 200 CC. Inhalt mit langem Halse und spanne sie so ein, dafs letzterer ein wenig schräg aufwärts gerichtet ist. Man bringe in ihren Bauch etwa 1,5 Grm. feinen Clavierdraht (genau abgewogen) und setze etwa 30 bis 40 CC. *reine* rauchende Salzsäure zu. Man leite jetzt durch den Tubulus, mittelst einer nur etwa 2 Centimeter in die Retorte reichenden Glasröhre, durch Kalilauge gewaschenes Wasserstoffgas ein und verbinde den Hals der Retorte mit einem U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Rohre. Den Bauch der Retorte setze man auf ein Wasserbad und erhitze gelinde bis zu erfolgter Lösung des Eisens. Man lasse jetzt im Wasserstoffstrome erkalten, verstärke letzteren und werfe durch den Hals der Retorte das in einem kleinen Röhrchen abgewogene salpetersaure Salz (dessen Menge so zu berechnen ist, dafs darin nicht mehr als etwa 0,200 Grm. Salpetersäure enthalten ist) sammt dem Röhrchen in den Bauch der Retorte. Nachdem die Verbindung des Halses mit dem U-förmigen Rohre hergestellt ist, erhitze man den Inhalt der Retorte im Wasserbade etwa $^1/_4$ Stunde, entferne alsdann das Wasserbad, erhitze nunmehr mit der Lampe zum wallenden Kochen, bis die durch das absorbirte Stickoxydgas dunkel gefärbte Lösung die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, und setze auch nach Erreichung dieses Punktes das Kochen noch einige Minuten

fort. Hierbei ist zu beachten, dafs man durch jeweiliges Umschütteln Sorge tragen mufs, dafs sich an der Retortenwandung nirgends trockenes Salz absetze. Bevor man mit dem Kochen aufhört, verstärke man den Strom des Wasserstoffgases, auf dafs nicht beim Wegnehmen der Lampe durch das U-förmige Rohr Luft eintrete. Man läfst im Wasserstoffstrome erkalten, verdünnt mit Wasser stark und bestimmt endlich das noch als Oxydul vorhandene Eisen mit Chamäleonlösung.

Nach diesem Verfahren sind die folgenden Bestimmungen ausgeführt worden :

	1.	2.	3.	4.
In die Retorte eingebrachtes Eisen	1,1223	1,5950	1,4403	1,3722 Grm.
In die Retorte eingebrachter Salpeter	0,3742	0,2693	0,2585	0,2454 Grm.
Beim Zurücktitriren verbrauchte Chamäleonlösung	62,35	78,05	68,75	65,45 CC.
100 Chamäleonlösung entsprechen Eisen	0,8010	1,470	1,470	1,470 Grm.

Statt 100 Salpeter lieferten die Versuche :

1.	2.	3.	4.
100,1	100,03	100,03	100,57.

Man kann sich somit dieser Methode mit vollkommenster Beruhigung bedienen. Dafs sie nur dann anwendbar ist, wenn organische Materien nicht zugegen sind, liegt auf der Hand.

Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure;

von *Demselben.*

Nach meinen früher angestellten und in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse mitgetheilten Versuchen löst sich 1 Thl. schwefelsaurer Strontian in 11000 bis 12000 Theilen eines etwas Salzsäure und Schwefelsäure enthaltenden Wassers, d. h. in einer Flüssigkeit, wie man sie erhält, wenn man Chlorstrontium in Wasser löst und den Strontian mit überschüssig zugesetzter Schwefelsäure ausfällt. Ungleich löslicher aber ist der schwefelsaure Strontian in Flüssigkeiten von etwas gröfserem Gehalt an Salpetersäure, Salzsäure und selbst Essigsäure, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht. Man hat diefs bei Analysen wohl zu beachten.

a. Reiner frisch gefällter schwefelsaurer Strontian wurde mit verdünnter Schwefelsäure von 4,8 pC. 2 Tage lang kalt digerirt. 150 Grm. des Filtrates hinterliefsen 0,3451 Grm., also löst sich 1 Theil in 435 Theilen. Bei einem zweiten Versuch ergab sich das Verhältnifs 1 : 429, somit im Mittel

1 : 432.

b. Eine andere Portion des schwefelsauren Strontians wurde mit verdünnter Salzsäure von 8,5 pC. 2 Tage lang kalt digerirt. 100 Grm. hinterliefsen 0,2115, — 100 weitere 0,2104 Grm., also wird sich im Mittel die Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in Salzsäure von der genannten Stärke ausgedrückt wiedergeben lassen durch das Verhältnifs

1 : 474.

c. Eine dritte Portion digerirte man kalt 2 Tage lang mit reiner verdünnter Essigsäure von 15,6 pC. Essigsäure-

hydrat. 100 Grm. des Filtrates hinterliefsen 0,0126, und ferner 0,0129 Grm. Hieraus ergiebt sich im Mittel das Verhältnifs

1 : 7843.

Mittheilungen aus dem pharmaceutisch-technischen Laboratorium des Polytechnicums in Zürich;

von Dr. *Bolley*.

I. Salmiak in Bimssteinen.

Ich war veranlafst, zu einem technischen Zwecke Bimsstein mit einem Silberüberzug zu versehen, und fand, dafs sich beim Zusammenbringen desselben mit der Silberlösung immer etwas Chlorsilber bildete. In allen hier im Handel vorkommenden Bimssteinen konnte ich Chlorwasserstoffsäure nachweisen. In den älteren Analysen verschiedener Bimssteine von Klaproth, Brande, Kennedy, Berthier, L. Gmelin und den neuern von Deville und F. R. Schäffer ist dieser Bestandtheil entweder übersehen, oder er fehlte in den untersuchten Stücken. Eine einzige Andeutung von Klaproth findet sich, der im Wasser, womit er Bimsstein von Lipari auskochte, geringe Anzeigen von Chlorwasserstoffsäure fand. Die grofse Reihe neuerer Analysen von Hermann Abich, mit welchen ich erst vor Kurzem durch Bischoff's Lehrbuch der physikalischen und chemischen Geologie bekannt wurde, weist dagegen in Obsidianen und Bimssteinen von Teneriffa, Ferdinandea, Arequipa, Ischia, Procida, von Campi Flegraei, Pantelaria, von der Insel San-

torin, von Llactacunga, von Lipari und anderen Orten Chlorwasserstoffsäure nach, so dafs das Vorkommen dieser Säure in diesem Gestein als ein ziemlich allgemeines kann angesehen werden. Als eine Erweiterung dieser Beobachtungen kann ich anführen, dafs ich in Bimssteinen von Cartagua, von Andernach, vom Aetna, von den Azoren, vom Vesuv, so wie in der Bimssteinbreccie von Bendorf gröfsere oder geringere Mengen von Chlorwasserstoff auffand. Bischoff kommt an verschiedenen Stellen seines Werkes auf den Gehalt der Bimssteine an Alkalien zu sprechen, und gebraucht das von Abich ziemlich allgemein gefundene Chlor als Stütze der Ansicht, dafs den Bimssteinen ein Theil ihres Natrongehaltes durch eindringende kochsalzhaltende Wasser aus Lösschichten wie bei Bendorf, oder durch Berührung mit Meerwasser zugeführt sei, und dafs dadurch die Verminderung des Kaligehaltes in den Bimssteinen verglichen mit dem der Obsidiane abzuleiten sei. Ich war, so lange sich meine Kenntnifs der Thatsachen auf das oben Berichtete beschränkte, einer ganz ähnlichen Meinung, ich hielt es sogar für möglich, dafs der Transport zur See seinen Beitrag zu dem Chlorgehalt der gewöhnlichen käuflichen liparischen oder sicilischen Bimssteine geliefert habe. Die Ansicht, welche den Chlorgehalt der Bimssteine von chlornatriumhaltigen Wassern ableitet, ist indessen entweder ganz unrichtig, oder nicht ausreichend. Ich fand einestheils, dafs die Mehrzahl der von mir untersuchten Stücke beim Erhitzen im Kölbchen über der Weingeistlampe eine sehr stark saure Flüssigkeit, welche die Reactionen der Salzsäure hat, gaben, und dafs beinahe alle ohne Ausnahme je nach ihrem Wassergehalt einen deutlichen weifsen Anflug von Salmiak oder leicht nachweisbare Spuren von Ammoniak in den ausgetriebenen und wieder verdichteten Dämpfen zeigen. Soweit meine Wahrnehmungen reichen, ist es mir so erschienen, als seien die porösen Stücke die an Salmiak rei-

cheren. In einem isländischen Obsidian fand ich gar kein Ammoniak. Es mag sich vielleicht bei weiterer Verfolgung der Untersuchungen ergeben, dafs ein Theil des Chlors an Kali oder Natron gebunden im Bimsstein vorkommt, dafs man aber Salmiakgehalt theilweise neben freier Salzsäure ziemlich allgemein finden werde, darf ich auf Grundlage meiner wenigen Beobachtungen hoffen. Für die gerade in diesem Gestein vorkommende freie Salzsäure und den Salmiak eine andere Abkunft, als die direct vulkanische annehmen, erscheint mir als ein sehr nutzloser Umweg. Es bedarf bei einer solchen Deutung durchaus nicht der Annahme der Gleichzeitigkeit des Entstehens dieser Bestandtheile und des Gesteines selbst, es möchte vielmehr das Wahrscheinlichere sein, dafs die Dämpfe der flüchtigen Stoffe das schon fertig gebildete poröse Gestein durchdrangen und in demselben sich condensirten.

II. Ueber ein Verhältnifs, unter welchem die Silicate der alkalischen Erden ziemlich leichtlöslich sind.

Dafs beim Versetzen von Kalkwasser oder einer verdünnten Lösung eines Kalksalzes mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali oder Natron ein Niederschlag erfolge, ist eine alte und unwidersprochene Beobachtung; dafs dieser Niederschlag, wie Dalton berichtet, auch bei längerem Auswaschen etwas Alkali zurückhalte, darf nach Analogie anderer ähnlicher Fällungen als sehr wahrscheinlich angesehen werden. Nach Fuchs wird beim Behandeln von Kalkwasser mit Kieselgallerte ein dem Tafelspath ähnlich zusammengesetzter Körper gefällt. Die kieselsaure Kalkerde wird, wie ja namentlich in neuerer Zeit bei Gelegenheit der „Silicatisation" der Bausteine und Stereochromie häufig bemerkt wurde, als

ein im Wasser äufserst schwer löslicher oder, man darf sagen unlöslicher Körper angesehen. Aehnliches wird von den Verbindungen der Bittererde, Baryterde und Thonerde mit Kieselsäure ganz allgemein angenommen. Auf diese wenigen Sätze beschränken sich wohl die Beobachtungen aus dem Kreise der Erscheinungen, die sich beim Zusammentreffen der Erdsalze mit den löslichen Silicaten der Alkalien ergeben. Ich finde wenigstens die nachfolgende Thatsache nirgends angegeben. Wird zu Kalkwasser oder einer etwas verdünnten Lösung eines Kalksalzes eine Auflösung von Wasserglas hinzugesetzt, so erfolgt eine Fällung, *die aber wieder gänzlich verschwindet, wenn die Wasserglaslösung im Ueberschufs zugefügt wird.* Dasselbe findet statt mit Magnesia- und Barytsalzen. Diefs Verhalten der alkalischen Erden führt fast mit Nothwendigkeit zur Annahme der Bildung von löslichen Doppelsalzen. Die Herstellung solcher im festen Zustande stöfst aber auf naheliegende Schwierigkeiten. Ich fällte Kalkwasser mit verdünnter Natronwasserglaslösung und fügte von letzterer so viel hinzu, dafs nur ein Theil des Niederschlags sich wieder lösen konnte. Durch längeres Schütteln, Absitzenlassen des Niederschlags und Abgiefsen der klaren Lösung mufste wenigstens erreicht werden, dafs nicht mehr Alkali in der letzteren sich befinden konnte, als zur Wiederlösung des Kalkniederschlags gerade nöthig war. Die Lösung konnte zur Gewinnung der Verbindung im festen Zustand nicht abgedampft werden, weil sich dabei einerseits Häute auf der Oberfläche, andererseits, nachdem eine gewisse Concentration erreicht war, Flocken im Innern derselben bildeten, die auf eine Zersetzung hindeuteten; sondern man mufste über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe bis zum Trocknen verdunsten. Der eingetrocknete Rückstand ist amorph, opalartig, ziemlich durchsichtig, schmilzt zu einem klaren und klar bleibenden Glas und löst sich, zu recht feinem

Pulver gerieben, obwohl schwierig, in Salzsäure. Wegen einer gewissen Zähigkeit, die er ohne erhitzt zu werden nicht verliert, ist er schwer fein zu reiben. Nach dem Glühen scheint seine Löslichkeit in Salzsäure noch geringer zu werden. Bei längerem Kochen mit Wasser giebt das Pulver an letzteres etwas Alkali ab, die alkalische Reaction ist sehr bald bemerkbar, nur nach sehr langem Kochen mit viel Wasser aber konnte ich in der Flüssigkeit Kalkerde und Kieselsäure nachweisen. Diefs Verhalten ist wohl so zu erklären, dafs der durch Kalkerde ersetzte Antheil des Alkali's, der dem Rückstand beim Verdampfen unter der Luftpumpe beigemengt bleibt, sich beim Behandeln mit Wasser wieder löst, dafs aber das Doppelsalz, einmal im festen Zustande abgeschieden, schwerlöslich wird.

Es gelang mir bis jetzt nicht, und unter der letzterwähnten Annahme ist das begreiflich, durch Analyse der in verschiedenen Malen auf angegebene Art gewonnenen festen Rückstände zu einer bestimmten Ansicht über deren Zusammensetzung zu gelangen.

Es enthielt einer dieser Rückstände in 2 Analysen :

	I.	II.	Mittel.	Sauerstoffgehalt.
SiO_2	40,39	39,50	39,945	21,135
NaO	24,61	24,61 *)	24,610	6,350
CaO	9,01	10,93	9,970	2,850
HO	25,99	24,96	24,975	
	100,00	100,00	99,500	

Ein anderer lieferte :

SiO_2	42,11	Sauerstoffgehalt	22,28
NaO	18,02	»	4,65
CaO	8,29	»	2,369
HO	31,58	»	
	101,00.		

*) Nur in der Analyse I. bestimmt.

Der erste dieser Niederschläge war mit käuflichem Wasserglas, der letztere mit nach Fuchs'scher Vorschrift im Laboratorium dargestelltem Natronwasserglas gewonnen worden.

In beiden Fällen wurden Kieselsäure und Kalkerde durch Aufschliefsen mit kohlensaurem Natron, das Natron in einer anderen Portion durch Fluorwasserstoff bestimmt; die Zerlegung mittelst Salzsäure hatte immer eine Kieselsäure zurückgelassen, der etwas Kalk beigemischt war.

Aus diesen Ergebnissen ist einstweilen eine Formel nicht ableitbar; es steht mit diesen Doppelsilicaten ähnlich wie mit den auf trockenem Wege dargestellten analogen, dem Glas. Ohne Zweifel hat aufser dem schon genannten Umstand auch die Zusammensetzung des Wasserglases, die Verdünnung und vielleicht noch andere Verhältnisse Einfluſs. Ich halte diese Seite der Erscheinungen, so interessant es sein mag, neue chemische Verbindungen von genau ermittelter Zusammensetzung aufzufinden, für viel weniger belangreich, als die Erfahrung, dafs die so sehr verbreiteten Silicate der alkalischen Erden leicht in löslichen Zustand gebracht werden können.

Ueber den Grad der Löslichkeit nur so viel, dafs die Kalkverbindung allerwenigstens eben so löslich sein mufs, als der Gyps und die Kalkerde selbst, da in Gypslösung und Kalkwasser durch wenige Tropfen concentrirter Wasserglaslösung der Niederschlag und die Wiederlösung desselben erfolgt und unter der Luftpumpe ziemlich viel Wasser davon verdunsten kann, ehe eine Ausscheidung stattfindet. In einer viel kalkreicheren Chlorcalciumlösung geschieht das nämliche, so dafs es zur Lösung von 1 Theil kieselsaurer Kalkerde in Gesellschaft mit kieselsaurem Alkali gewifs nicht mehr als 100 Theile Wasser braucht, und es hat den Anschein, als sei das Bittererdesalz noch mehr löslich.

In Bischoff's Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie, ein Werk, worin bekanntlich diese Verhältnisse der Löslichkeit von Mineralsubstanzen mit grofser Gründlichkeit besprochen werden, finden sich die Angaben, dafs 1 Theil kieselsaurer Kalk 5,383 bis 19,395 Theile Wasser, 1 Theil kieselsaure Magnesia 32,376 bis 90,600 Theile Wasser zur Lösung nöthig haben. Bei der Discussion der Folgerungen, welche sich aus der Löslichkeit verschiedener mineralischer Stoffe und deren Zusammentreffen mit Wasser ergeben, wird mit Nachdruck der Verhältnisse der Fällbarkeit der Kalksalze durch kieselsaure Alkalien, und des grofsen Bestrebens der Kieselsäure, sich mit Kalkerde zu unlöslichen Silicaten zu vereinigen, erwähnt.

Ist das Wanderungsvermögen einer Mineralsubstanz und deren Antheil an der Plastik der Mineralspecien und Gebirgsarten zunächst abhängig von deren Löslichkeit in Wasser, so dürfte die hier berichtete Wahrnehmung unter geologischem Gesichtspunkt nicht bedeutungslos erscheinen, und vielleicht geht die Lehre von der Bildung des Mineralskeletts der Pflanzen auch nicht leer dabei aus.

Wenn Liebig *) zur Reinigung des auf nassem Wege aus Infusorienerde dargestellten Wasserglases Zusatz von Kalkwasser behufs der Reinigung empfiehlt, so ist nicht zu übersehen, dafs etwas Kalk in die Auflösung geht, der indessen den Verwendungen des Wasserglases keinen Nachtheil bringt.

*) Diese Annalen CII, 101.

III. Ein neues Kaliumeisen-Kupfercyanür.

Ich fand in einer Verkupferungsflüssigkeit, die aus Kupfervitriol (etwas eisenhaltig) und Cyankaliumlösung dargestellt worden war, nach monatelangem Stehen bei mangelhaftem Verschluſs eine im Verhältniſs zu der Flüssigkeitsmenge ziemlich grofse Anzahl wohlausgebildeter, braunrother Krystalle am Boden abgesetzt. Es waren deren dabei, die etwa 2 Linien Durchmesser hatten. Die Formen waren Octaëder, sehr wahrscheinlich reguläre, doch konnte die Bestimmung des Systems, in das sie gehören, bei nicht völlig glatten Flächen nicht ganz genau vorgenommen werden. Die gröfste Aehnlichkeit hatten die Krystalle mit Chromalaun. Die von mir vorgenommene qualitative Analyse ergab Eisen, Kupfer, Kalium, Cyan und Wasser. Die Bestimmungen der einzelnen Bestandtheile, welche theils von mir, theils von meinem Assistenten, Herrn Dr. F. Moldenhauer, ausgeführt wurden, lieferten folgende Mittelzahlen:

Kalium,	Mittel aus	2	Bestimmungen,	21,03
Kupfer,	„ „	3	„	22,64
Eisen,	„ „	3	„	10,11
Stickstoff,	„ „	2	„	17,41
Kohlenstoff				15,57
Das Fehlende als Wasser angenommen				13,24
				100,00.

Der Kohlenstoff wurde durch Elementaranalyse, der Stickstoff mit Natronkalk bestimmt. Es berechnet sich aus der Stickstoffbestimmung 32,51, aus der Kohlenstoffbestimmung 32,9 pC. Cyan, das Mittel betrüge demnach 32,6 pC.

						Gefunden
Es entsprechen	3 Aeq.	Kalium	117,6	= 21,22		21,03
„ „	4 „	Kupfer	126,7	= 22,86		22,64
„ „	2 „	Eisen	56	= 10,10		10,11
„ „	7 „	Cyan	182	= 32,83		32,60
„ „	8 „	Wasser	72	= 12,99		13,62
						100,00

und die Formel für die Verbindung wäre 3 KCy, 2 Cu_2Cy, 2 FeCy + 8 HO; wahrscheinlicher ist jedoch ein dem Cyan entsprechender Wassergehalt von nur 7 Aequivalenten. Ich veranlafste Herrn Dr. Moldenhauer zu Versuchen über Darstellung dieses Salzes; es gelang ihm, durch Kochen von Kupfercyanür Cu_2Cy mit Blutlaugensalzlösung, Filtriren und Erkaltenlassen ein chocoladebraunes Pulver zu erhalten, dessen Identität mit obigem Salz durch die Kupfer-, Eisen- und Kaliumbestimmung dargethan wurde.

Es betrug das Kalium 20,44 pC.
„ „ „ Kupfer 24,33 „
„ „ „ Eisen 10,48 „

IV. Ueber die Darstellung von *Laurostearin* und *Laurinsäure* aus dem Oleum lauri unguinosum der Officinen.

Marson*) lehrt die Darstellung des Laurostearins aus den gepulverten Lorbeeren durch Ausziehen mit kochendem Weingeist, Auspressen, Heifsfiltriren, Erkaltenlassen, Sammeln des ausgeschiedenen Fettes, Wiederlösen, Krystallisiren u. s. w. Er sagt ausdrücklich, dafs ihm die Reindarstellung aus dem officinellen Lorbeeröl nicht gelungen sei. Diefs ist wirklich schwer

*) Diese Annalen XLI, 329.

wegen des das Fett durch alle Lösungen und Ausscheidungen verfolgenden grünen Farbstoffes. Auf folgende Art gelangte ich dazu, ganz weifses Laurostearin zu erhalten. Ich setzte das grüne Fett auf weifsen, mit Glasscheiben bedeckten Porcellantellern einige Zeit in dünnen Schichten dem Sonnenlichte aus, und bemerkte nach wenigen Tagen, dafs die grüne Farbe bald verschwindet, und dafs sich in der durch die Sonnenwärme geschmolzenen klaren Fettmasse braune, feste, fast hart anzufühlende Bröckchen ausscheiden, von welchen man durch Filtration das Fett leicht befreien kann. Durch Lösen der durch das Filter gegangenen Masse in Weingeist und Krystallisirenlassen oder Fällung mit Wasser kann man das Laurinfett ganz weifs gewinnen.

V. Ueber die Producte der Einwirkung von Chlor auf Paraffin.

Die Beobachtungen, von welchen hier die Rede sein wird, sind gröfstentheils schon vor 2 Jahren gemacht worden; die damals unternommene Arbeit blieb lange liegen, in der Hoffnung, manche noch offene Lücken in derselben bei mehr Muse ausfüllen zu können; es ist zwar einiges Neue in jüngster Zeit hinzugefügt worden, ohne dafs die Hoffnung einer vollständigen Aufhellung der Einwirkung der beiden Körper auf einander wesentlich wäre gefördert worden. Ich glaube jetzt, dafs zuerst umfassende Vorarbeiten über die Natur der Körper, die wir Paraffin zu nennen gewöhnt sind, gemacht werden müssen, ehe eine klare Einsicht in die durch Chlor hervorgebrachten Zersetzungen gewonnen werden kann. Nach den Untersuchungen von dem Entdecker v. Reichen-

bach selbst, wie jenen von Malaguti*), Hofstädter**), Filipuzzi***) und Andern sind die Paraffine, natürliche wie künstliche, in der Regel Gemenge isomerischer, fester Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_n, die sich durch Lösen in Alkohol und Absondern des löslicheren Antheils von dem weniger löslichen in Körper von verschiedener Krystallform, verschiedenem specifischem Gewicht und verschiedenen Schmelzpunkten zerlegen lassen. Der niedrigste Schmelzpunkt (den Laurent an einem natürlichen Paraffin beobachtete) ist 33° C., der höchste wohl der von Hofstädter an einer durch fractionirte Krystallisation erhaltenen Partie natürlichen Paraffins aus Galizien beobachtete von 65°,5 C. Hofstädter giebt den Schmelzpunkt des Reichenbach'schen, aus Buchenholztheer gewonnenen Paraffins zu 47°,5 C. an. Ich hatte durch die Gefälligkeit von Prof. Ed. Schweizer eine kleine Menge Paraffin erhalten, das ebenfalls von Reichenbach schon vor längerer Zeit in eine hiesige Präparatensammlung gegeben worden war, und fand den Schmelzpunkt desselben zu 43°,5 C. Das meiste Paraffin des Handels ist nicht rein; entweder enthält es, wie es zur Kerzenfabrikation nöthig ist, schon Stearinsäure, oder es ist nicht vollständig von fremden Substanzen befreit worden. Paraffin, das ich von Bonn bezogen habe, bedurfte mehrmaliger Behandlung mit Aetznatron und Schwefelsäure, bis es nicht mehr angegriffen wurde. Der Schmelzpunkt desselben war nach dieser Behandlung = 50°,5 C.

Es geht wie ein Dogma durch die ganze Paraffinliteratur die Erklärung, dasselbe sei von Chlor nicht angreifbar. In gewöhnlicher Temperatur zeigt es sich wirklich indifferent,

*) Ann. de chim. et de phys. LXIII, 390.

**) Diese Annalen XCI, 326.

***) Journal f. pract. Chem. LXVIII, 60.

dagegen widersteht es durchaus nicht lange, wenn man es durch Erwärmen in flüssigen Zustand bringt und Chlor durchleitet. Man bemerkt alsbald Blasen von entweichendem Chlorwasserstoff, die Masse wird bald so verändert, dafs sie auch bei gewöhnlicher Temperatur dicklich-flüssig bleibt, der Zustand der Halbflüssigkeit hält jedoch bei fortgesetztem Einleiten von Chlor nicht Stand, sondern die Masse geht vielmehr, wenn sie abgekühlt wird, wieder in feste Form über, und zeigt sich auch während des Erwärmens auf 100° C. mehr und mehr zähflüssig, so dafs die Berührung derselben mit dem gasförmigen Chlor sehr erschwert wird. Als sehr hinderlich für Feststellung der Zusammensetzung der Producte aus verschiedenen Stadien der Zersetzung müssen zunächst die folgenden Umstände bezeichnet werden.

1) Es läfst sich in dem physikalischen Character der mehr oder weniger gechlorten Masse gar nichts erkennen, das auf Producte von einer constanten Zusammensetzung schliefsen liefse. Weder Farbenänderungen treten ein, noch geben sich Ausscheidungen bestimmter Formen zu erkennen. Die Masse erscheint, nachdem sie einiges Chlor aufgenommen hat, amorph und behält das nämliche Ansehen, ohne andere als die erwähnten Veränderungen in der Consistenz. Auch in den Löslichkeitsverhältnissen fand ich kein Mittel, Verschiedenartiges in dem Gemenge zu erkennen und zu trennen.

2) Es ist äufserst schwer, den gebildeten Chlorwasserstoff aus dem zähen Teig durch Erwärmen vollständig auszutreiben, tagelanges Stehenlassen im Wasserbad reicht dazu nicht hin, der Geruch tritt immer wieder auf, wenn man die warme Masse umrührt. Durch Lösen in Weingeist und Verdampfen erhält man eine weniger nach Salzsäure riechende Masse, die aber wegen hartnäckigen Weingeistgeruches Besorgnisse anderer Art wegen Unreinheit weckt.

3) Nicht geringer als für Erreichung wohlcharacteristischer Zwischenproducte sind die Schwierigkeiten hinsichtlich der Gewinnung einer mit Chlor vollständig gesättigten Verbindung, weil, wie bemerkt, die Consistenz der Masse der Aufnahme von Chlor sehr hinderlich ist.

Es wurden mehrere Analysen der Producte aus verschiedenen Stadien der Chloreinwirkung vorgenommen. (Der Kohlen- und Wasserstoffgehalt wurde entweder mit chromsaurem Bleioxyd oder mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas und Einschieben metallischen Kupfers in das vordere Ende des Verbrennungsrohres [nach Städeler] bestimmt, die Chlorbestimmung geschah durch Erhitzen in Natronkalk, Lösen des letzteren in Salpetersäure und Fällen mit Silberlösung.) Hier folgen einige derselben:

Es wurde gefunden:

	I.	II.	III.
C	55,200	39,368	34,500
H	8,257	5,297	4,192
Cl	36,290	54,801	61,424
	99,747	99,466	100,116.

Werden diese Zahlen durch die Aequivalentgewichte des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Chlors dividirt und die gefundenen Werthe in den drei Analysen dahin umgerechnet, dafs der Kohlenstoff in allen dreien = 1000 angenommen wird, was bei der Unbekanntschaft mit dem Aequivalentgewicht des Paraffins das einfachste ist, so ergiebt sich

in I.	II.	III.
1000 Aeq. C	1000 Aeq. C	1000 Aeq. C
896 „ H	807 „ H	728 „ H
111 „ Cl	229 „ Cl	301 „ Cl.

Es geht hieraus wenigstens das hervor, dafs in diesen Verbindungen der Wasserstoff durch Chlor substituirt ist, und zwar wäre der einfachste Ausdruck für die drei Pro-

ducte $C_{10}H_9Cl$, $C_{10}H_8Cl_2$ und $C_{10}H_7Cl_3$. Es ist zu diesen Angaben der Analysen das noch hinzuzufügen, dafs aufserdem eine ziemlich grofse Reihe von Kohlen- und Wasserstoff- wie von Chlorbestimmungen gemacht wurde, deren Berechnung in obiger Weise zu minder einfachen Ausdrücken führt, die aber zum weitaus gröfseren Theil sich mit den obigen in eine Reihe ordnen lassen, worin der Wasserstoffabnahme der späteren Glieder eine Zunahme von annähernd eben so viel Chloräquivalenten entspricht. Es findet sich aber beinahe in all diesen Analysen wie in den obigen etwas mehr Chlor und Wasserstoff, als der Formel $C_nH_{n-x}Cl_x$ entspricht, was von hartnäckig adhärirendem Chlor und Chlorwasserstoff herkommt.

Es bleibt bei dieser Untersuchung völlig unaufgeklärt, wie sich wohl irgend ein bestimmter, fester Kohlenwasserstoff aus der Reihe der Homologen C_nH_n gegen Chlor verhalten würde. Die Erfolglosigkeit der Bemühungen, Verbindungen darzustellen, welchen individuelle physikalische oder chemische Eigenschaften zukommen, wird nach meiner Ueberzeugung so lange bestehen, als wir nicht im Stande sind, aus den gemischten Paraffinen die einzelnen sicher auszuscheiden. Die Ueberzeugung, dafs nach dieser Seite hin wenig Fruchtbares aus der Untersuchung abfalle, hatte ich bald gewonnen; ich habe mich aber trotzdem ferner daran gehalten, weil sich eine andere Aussicht hinsichtlich der Producte eröffnete. Das „Chloraffin", wie wir der Kürze wegen ein mit Chlor möglichst gesättigtes Paraffin nennen wollen, ist ein amorpher, wenn er von aller Feuchtigkeit befreit ist wasserheller, in geringer Wärme schmelzbarer, bei niederer Temperatur aber harter, in Wasser untersinkender Körper, der die gröfste Aehnlichkeit mit einem Harz, etwa Copal, oder wenn erwärmt Copaivabalsam — hat. Es ist in Benzin ziemlich löslich und die Lösung läfst sich leicht auf

Papier, Holz u. s. w. ausstreichen. Das Papier wird durch dieselbe nach dem Verdunsten des Benzins so aufserordentlich transparent, wie es schwerlich durch irgend ein anderes ähnliches Mittel erreicht wird. Auf solches Papier läfst sich mit Bleistift schreiben und es fühlt sich nicht im mindesten fett an. Eines wäre zu wünschen, dafs es möglich wäre, das Papier ganz vollkommen trocken herzustellen; mir hat diefs nicht gelingen wollen, eine gewisse, wenn auch unbedeutende Klebrigkeit blieb demselben immer. Da mit zunehmendem Chlorgehalt der Zustand der Zähflüssigkeit mehr und mehr der festen Aggregatform Platz macht, halte ich es für nicht unwahrscheinlich, dafs man werde als Endproduct einer energischen Chloreinwirkung einen ganz harten und spröden Körper erhalten können, der sich aus einer Auflösung in Benzin vollkommen trocken abscheidet. Sobald man dahin gekommen, können technische Verwendungen dieser Producte nicht unterbleiben.

VI. Ueber das Färben der amorphen Baumwolle.

Amorphe Baumwolle können wir die durch Lösen und Wiederausfällen ihrer organischen Structur entkleidete Baumwollfaser nennen. Ich habe im Zusammenhang mit einer Versuchsreihe über die Kraft, vermöge deren Beize und Farbstoff sich mit den Spinnfasern verbindet, auch Proben angestellt über das Verhalten der in Kupferoxydammoniak gelösten und nach der Filtration gefällten Baumwolle beim Färbeprocefs. Die äufserst überraschende und wahrscheinlich auch technisch folgenwichtige Entdeckung meines Freundes Ed. Schweizer mufs gegenwärtig die Aufmerksamkeit der Chemiker fesseln, defshalb nahm ich diese vereinzelte Notiz

aus einer, vielleicht bald zur Publication reifen gröfseren Arbeit heraus. Die gelöste und aus klarer Lösung in Gallertform gefällte Baumwolle nahm sowohl Alaun- als Zinnbeize auf, der Ueberschufs der gelösten Beize wurde durch langes Auswaschen und Decantiren entfernt und die gebeizte Baumwolle mit klaren Farbstofflösungen zusammengebracht. Quercetinlösung, Hämatoxylinlösung und Lösung von sogenannter ammoniakalischer Cochenille wurden jede filtrirt und unter den bei der Färberei mit diesen Stoffen üblichen Temperaturverhältnissen mit der gebeizten Baumwollgallerte zusammengebracht. Alle Farben fielen hinsichtlich der Intensität und Gleichmäfsigkeit vollkommen nach Wunsch aus. Ich möchte in vorliegender Mittheilung in Kürze nur das erwähnen, dafs sich aus diesem Verhalten die Folgerung ableiten läfst, dafs die *Structur* der *Baumwollfaser* mit deren *Farbaufnahmsvermögen nichts zu thun hat.* Bekanntlich steht diese Annahme in Widerspruch mit einzelnen der über den Färbeprocefs aufgestellten Theorieen (W. Crum's z. B.).

Ich überzeugte mich auch in mehreren Versuchen, dafs sowohl gebeizte als verschieden gefärbte Baumwolle dem Schweizer'schen Lösungsmittel nicht widersteht, sondern mit Zurücklassung des Farbstoffs und der Beizen gelöst wird. Auch diefs Verhalten hat eine gewisse Bedeutung für die Theorie des Färbens. Es wird wesentlich dadurch, wie ich glaube, jener Hypothese, nach welcher die gefärbte Faser aus einer ternären chemischen Verbindung von Faser, Beizbasis und Farbstoff bestehen soll (Runge), ein nicht kleiner Theil ihrer Plausibilität geraubt, da man wohl anzunehmen hat, die noch in Kupferoxydammoniak lösliche Baumwolle sei *chemisch nicht veränderte, freie Faser.*

VII. Analyse des Schinznacher Schwefelwassers;

von *P. Bolley* und *Fr. Schweizer* *).

A. Temperatur am 16. August 1857 28,5° C.
„ „ 30. Nov. 1857 34,8° „
„ „ 2. Dec. 1857 34,7° „

B. Spec. Gewicht bei 11° C. 1,0022 bis 1,0023.

C. Gasförmige Bestandtheile :

1. Kohlensäure im Ganzen im Liter Wasser 0,2304 Grm., nach Abzug der an Basen gebundenen (siehe unten) 0,16544 Grm. Diefs beträgt bei 0° C. 83,835 Cubikcentimeter freie Kohlensäure. Für die Temperatur der Quelle (28,5° C.) 92,55 CC. (Löwig fand 94,522 CC. Kohlensäure.)

2. Schwefelwasserstoffgas :

a. Bestimmung von einer am 16. August 1857 vorgenommenen Füllung; Mittel von zwei gut zutreffenden Bestimmungen 0,05145 Grm. Diefs beträgt bei 0° C. 33,247 CC. Schwefelwasserstoffgas, und für die Temperatur der Quelle (28,5° C.) 36,705 CC.

b. Der Unterschied zwischen der angegebenen Quantität des Schwefelwasserstoffgases und der von Löwig bestimmten veranlafste zu einer zweiten Bestimmung. Füllung in der Mitte Januar 1858 vorgenommen, Mittel aus zwei Bestimmungen : 0,09145 Grm. Schwefelwasserstoffgas. Diefs beträgt für 0° C. 59,095 CC. Schwefelwasserstoffgas und für die Temperatur der Quelle (28,5° C.) 65,2417 CC. (Löwig fand 63,554 CC. Schwefelwasserstoffgas.)

*) Assistent am pharm.-techn. Laboratorium in Zürich.

D. Feste Bestandtheile :

Rückstand der Abdampfung nach dem Trocknen in einer Temperatur von 120° C.

Bestimmung I 2,774 Grm.
Bestimmung II 2,769 „

Mittel 2,771 Grm. im Liter Wasser.

Aus der mit jedem einzelnen Bestandtheil zweimal vorgenommenen quantitativen Bestimmung der im Wasser gelösten metallischen und nichtmetallischen Stoffe berechnet sich die nachfolgende Zusammensetzung :

Ein Liter Wasser enthält :

	nach Bolley u. Schweizer	nach Löwig
Schwefels. Kali	0,0805 Grm.	— Grm.
„ Natron	1,2863 „	0,160 „
„ Kalk	0,1571 „	0,850 „
Chlorcalcium	0,7144 „	— „
Chlormagnesium	0,1496 „	— „
Magnesia	0,0836 „	— „
Kohlens. Magnesia	0,0042 „	0,011 „
„ Kalk	0,1426 „	0,189 „
Eisenoxydul	0,0011 „	— „
Thonerde	0,0103 „	0,008 „
Kieselerde	0,0128 „	0,015 „
Chlornatrium	— „	0,870 „
Chlorkalium u. Chlorammonium	— „	0,011 „
Schwefelsaure Bittererde . .	— „	0,857 „
	2,6425 Grm.	2,471 Grm.

Vermischte Beobachtungen;

von Dr. *Anton Geuther.*

1) Ueber eine neue Bildungsweise der Acichloride von Chrom, Wolfram und Molybdän und über das sogenannte chromsaure Chlorkalium.

Bringt man in ein Retörtchen ein trockenes Gemenge von wasserfreier Chromsäure und wasserfreiem Eisenchlorid in äquivalenter Menge und erwärmt, so füllt sich alsbald dasselbe mit dem dunkelrothen Gas von Chromacichlorid, welches sich im Halse zu rothen Tropfen verdichtet. Wird die Hitze etwas verstärkt, so sublimirt ein grofser Theil unverändertes Eisenchlorid und im Rückstand bleibt Eisenoxyd. Der Procefs geht also vor sich nach der Gleichung: $Fe^2Cl^3 + 3\,CrO^3 = Fe^2O^3 + 3\,CrO^2Cl$. Es ist defshalb nur 1 Aeq. Eisenchlorid auf 3 Aeq. Chromsäure nöthig, um letztere völlig in Chromacichlorid zu verwandeln. Man kann auf diese Weise sehr leicht und bequem gröfsere Mengen von Chromacichlorid darstellen.

Wenn man das Chromacichlorid als das Chlorür des Radicals CrO^2 betrachtet, so bleibt es auffallend, warum bei der Bildung desselben auf diesem Wege kein Eisenchlorür entsteht, was man dann doch erwarten sollte. Folgt man aber der Berzelius'schen Ansicht, dafs dasselbe eine Verbindung von $CrCl^3 + 2\,CrO^3$ ist, so erklärt diefs die Sache völlig. Das Eisenchlorid bildet durch einfachen Austausch seines Chlors gegen den Sauerstoff von 1 Atom Chromsäure Eisenoxyd, während das entstehende Chromsuperchlorid ($CrCl^3$)

sogleich sich mit 2 Atomen Chromsäure zu dem flüchtigen Acichlorid verbindet.

Auf ähnliche Weise entstehen die Acichloride von Molybdän und Wolfram. Man bringt in den unteren Theil einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre das trockene Eisenchlorid und in die Mitte derselben die betreffenden Säuren, erhitzt dann letztere zum Glühen und leitet langsam den Dampf von Eisenchlorid zu. Derselbe wird von beiden Säuren, vorzüglich leicht aber von der Molybdänsäure, absorbirt, sie verflüchtigen sich und erscheinen als Acichloride in dem kälteren Theil der Röhre, während Eisenoxyd an ihrer Stelle sich vorfindet. — Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs auf die nämliche Weise auch das Vanadacichlorid entsteht.

Die Verbindung von $KCl + 2\,\dot{C}r$, wie sie gewöhnlich geschrieben wird, kann auch betrachtet werden als zusammengesetzt aus 1 Atom Chromacichlorid und 3 Atome neutralen chromsauren Kali's $= 3\,K\dot{C}r + CrCl^3$, $2\,\dot{C}r$. Und in der That läfst sich dieselbe auch auf diese Weise direct darstellen. Man braucht nur neutrales chromsaures Kali und Chromacichlorid in dem Verbindungsverhältnifs anzuwenden und ersteres in mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuertem Wasser zu lösen, dann das Acichlorid allmälig zuzufügen. Die Flüssigkeit erstarrt beim Krystallisiren bis auf den letzten Tropfen, indem die Essigsäure dabei allmälig wieder verdunstet.

2) Ueber einige Cyanquecksilber-Doppelverbindungen.

Es läfst sich aus dem Wesen der chemischen Affinität, als auf einer gewissen Gegensätzlichkeit von ungleichartiger Materie beruhend, sowohl ableiten, als es aus vielen Verbindungen zu abstrahiren ist, dafs nur solche binäre Verbindungen sich miteinander vereinigen können, welche *ein* Element als gemeinschaftliches benutzen, also von der Form AB, BC sind. Verbindungen aber von der Form AB, CD sind unmöglich, wohl aber von der Form AB, BC, CD. Zu letzteren gehören gewisse Verbindungen, nach der gewöhnlichen Betrachtungsweise als aus 2 Atomen Cyanquecksilber mit 1 Atom eines Haloïd- oder Sauerstoffsalzes mit einer anderen Base als Quecksilber bestehend gedacht, z. B. die Verbindungen: 2 HgCy, KI etc.; 2 HgCy, $\dot{K}\bar{C}r$ u. s. w.

Die rationellen Formeln für dieselben können nur folgende sein: KCy, HgCy, HgI u. s. w. und KCy, HgCy, $Hg\bar{C}r$ u. w. s. Diefs beweist schon ihr Verhalten zu den schwächsten Säuren, wie arsenige Säure, Benzoësäure u. s. w., welche Blausäure daraus entbinden; wonach ein Theil des Cyans also in nicht so fester Vereinigung, wie mit Quecksilber, darin enthalten sein mufs. Dieselben lassen sich aber auch synthetisch aus den angenommenen Bestandtheilen leicht bilden. So erhält man die Verbindungen: KCy, HgCy, HgCl (=2 HgCy, KCl); und KCy, HgCy, HgI (= 2 HgCy + KI) sehr rasch schön krystallisirt, wenn man in 1 Aeq. Cyanquecksilber-Cyankaliumlösung 1 Aeq. Quecksilberchlorid oder -jodid auflöst.

Kocht man längere Zeit äquivalente Mengen von Cyanquecksilber-Cyankaliumlösung und basischem chromsaurem Quecksilberoxyd, so erhält man, nachdem zuerst basisches Cyanquecksilber ausgeschieden ist, aus der gelben Mutterlauge schöne gelbe Krystalle von KCy, HgCy, $\dot{H}g\bar{C}r$ (= 2 $\dot{H}g\bar{C}y$ + $\dot{K}\bar{C}r$)

mit all den Eigenschaften der Verbindung. Der Vorgang ist hierbei indessen kein so reiner, weil zwei Atome Quecksilberoxyd des basischen chromsauren Quecksilberoxyds (= $\dot{Hg}^3\bar{C}r$) übrig sind, welche, in Freiheit gesetzt, Cyankalium zersetzen und freies Kali bilden.

Das dem chromsauren Salz entsprechende schwefelsaure Salz scheint nicht zu existiren, denn bringt man zu einer Lösung von Cyanquecksilber-Cyankalium neutrales schwefels. Quecksilberoxyd und erwärmt, bis das anfänglich ausgeschiedene basische Salz wieder gelöst ist, so erhält man beim Verdunsten nur gesonderte Krystalle von Cyanquecksilber und schwefelsaurem Kali.

Auf dieselbe Weise, durch Zusammenwirken der betreffenden Salze in aequivalenter Menge, gelingt es, die Verbindung $AgCy$, $HgCy$, $\dot{H}g\bar{N}$ + 4 aq. = (2 $HgCy$ + $\dot{A}g\bar{N}$ + 4 aq.) darzustellen. Das Cyansilber löst sich mit Leichtigkeit in der wässerigen Lösung der beiden anderen Salze auf, vorzüglich beim Erwärmen, und aus der klaren Flüssigkeit krystallisiren schöne lange Nadeln mit allen Eigenschaften der Verbindung. Sie schmelzen über 100° zuerst zu einer klaren Flüssigkeit, kochen dann und verpuffen mit Geräusch bei Luftzutritt mit purpurrother Cyanflamme, indem sich Quecksilber sublimirt und ein Rückstand von Cyansilber bleibt.

Wendet man anstatt des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyds zur Darstellung der vorigen Verbindung neutrales schwefelsaures Quecksiberoxyd an, so erhält man ein neues Salz von der Formel $AgCy$, $HgCy$, $\dot{H}g\bar{S}$ + aq. Zu seiner Darstellung verfährt man auf folgende Weise: man bringt in die wässerige Lösung von 1 Aeq. Cyanquecksilber 1 Aeq. mit etwas Wasser zu einem feinen Brei angeriebenes Cyansilber und fügt dazu 1 Aeq. neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd. Letzteres zersetzt sich sogleich in dreibasisches und freie

Säure. Unbekümmert darum kocht man so lange, bis fast alles Cyansilber und basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd verschwunden ist. Eine etwas gröfsere Menge Wasser begünstigt die Vereinigung sehr. Man filtrirt alsdann heifs und dampft zur Krystallisation ein. Die sich abscheidenden, etwas gelblich gefärbten Krystalle werden durch nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen farblos erhalten. Sie stellen Octaëdersegmente von ziemlicher Gröfse dar, sind in kaltem Wasser etwas schwer, in heifsem Wasser leichter löslich. Aus ihrer Lösung wird durch Salzsäure und Jodwasserstoffsäure Chlorsilber und Jodsilber gefällt. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen die Verbindung nicht, wohl aber Natronlauge, wodurch sie unter Bildung von viel Cyannatrium gelb wird. Ammoniak ist ohne Wirkung. Bei etwa 80° werden sie unter Verlust von Wasser trübe, bei 180° fangen sie von Neuem an, an Gewicht zu verlieren und werden grau. Bei 240° blähen sie sich auf, unter beginnender Schmelzung, indem sie Quecksilber und schweflige Säure abgeben; noch stärker erhitzt entwickeln sie neben den letzten Producten Cyan und hinterlassen beim Glühen einen Rückstand von Cyansilber.

Zur Analyse wurden verwandt :

1) 0,670 Grm., die bis 240° erhitzt waren ; die aufgeblähte Masse in Salpetersäure gelöst, gab mit Salzsäure versetzt und damit so lange gekocht, bis kein Geruch nach Blausäure mehr wahrnehmbar war, 0,2330 Grm. Chlorsilber.

2) 0,532 Grm. lufttrockene Krystalle verloren bis 140° erhitzt 0,0175 Grm. Wasser (= 3,28 pC.); in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Baryt versetzt lieferten sie 0,161 schwefelsauren Baryt. Das Filtrat mit Salzsäure gefällt gab 0,189 Chlorsilber.

Die Formel : $AgCy, HgCy, \dot{H}g\ddot{S} + aq.$ verlangt :

		gefunden	
Ag	= 25,90	26,00	26,50
S̈	= 9,59	—	10,33
Ḣ	= 2,16	—	3,28

Kocht man die angewandten Körper nicht lange genug zusammen, so erhält man noch eine geringe Menge eines in Nadeln krystallisirenden Salzes, welches sich zuerst abscheidet und ebenfalls Cyan, Quecksilber, Silber und Schwefelsäure enthält.

3) Ueber einige Verbindungen der Chromsäure mit Quecksilberoxyd.

Die Vermuthung der Existenz eines neutralen chromsauren Quecksilberoxyds in der Verbindung KCy, HgCy, ḢgC̈r gab Veranlassung zu folgenden Versuchen, welche die Darstellung des neutralen chromsauren Quecksilberoxyds für sich, so wie die eines neuen basischen chromsauren Quecksilberoxydsalzes kennen lehren.

Neutrales chromsaures Quecksilberoxyd = ḢgC̈r entsteht, wenn man etwa gleiche Theile trockener reiner Chromsäure in wässeriger Lösung und gelbes Quecksilberoxyd kocht und allmälig eindampft, bis alles gelbe Oxyd verschwunden ist und sich an dessen Stelle rothe Krystalle vorfinden. Dieselben, welche die betreffende Verbindung darstellen, bilden sich trotz des beständigen Wallens der Flüssigkeit doch ziemlich grofs und schön aus. Nach dem Erkalten giefst man die Mutterlauge davon ab — sie liefert bei weiterer Concentration neue Mengen der Verbindung — und bringt sie dann auf Fliefspapier, wodurch die letzten Reste der anhaftenden Flüssigkeit weggenommen werden.

Die Krystalle stellen rhombische Prismen dar von dunkelgranatrother Farbe, die beim Erwärmen etwas dunkler wird und dann der Farbe der trockenen Chromsäure fast gleich ist. Die Analyse wurde durch Glühen der getrockneten Verbindung ausgeführt, wobei dieselbe in weggehendes Quecksilber und zurückbleibendes Chromoxyd zerlegt wird.

0,614 Grm. lufttrockenen Salzes wogen nach dem Trocknen bei 135° noch 0,6135 Grm., also enthält die Verbindung kein Wasser, und hinterliefsen nach dem Glühen 0,1495 $\dot{C}r$ = 0,1958 $\ddot{C}r$.

		berechnet	gefunden
$\dot{H}g$	=	68,06	—
$\ddot{C}r$	=	31,94	31,91

Die Krystalle werden von Wasser schon in der Kälte, vollkommen aber beim Erwärmen in die amorphe Verbindung $\dot{H}g^3\ddot{C}r$ und 2 Atome freie Chromsäure zerlegt. So enthielten Krystalle, die nur einigemal mit kaltem Wasser abgespült worden waren, nur 30,26 pC., andere nur 27,3 pC. Chromsäure; nach dem Kochen aber nur 13,93 pC. $\ddot{C}r$; die Formel $\dot{H}g^3\ddot{C}r$ verlangt 13,53 pC. Dieselben lösen sich leicht und vollkommen in Salzsäure, aus welcher Lösung Natronlauge gelbes Quecksilberoxyd fällt. Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in der Kälte, indem ein grofser Theil davon in Lösung geht *), in eine amorphe gelbe Verbindung; mäfsig concentrirte Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure wirken ebenso, nur bleibt mehr von der gelben Verbindung zurück. Letztere scheint, ebenso wie die gelbe Verbindung, welche durch Einwirken von Natronlauge auf

*) Wird diese Lösung in viel Wasser gegossen, so scheidet sich daraus ein Anfangs gelber, dann schön cochenillerother werdender Niederschlag ab, der 13,34 pC. $\ddot{C}r$ enthält, also $\dot{H}g^2\ddot{C}r$ ist. Wahrscheinlich rührt seine ungewöhnlich dunkle Farbe von krystallinischer Structur her.

die Krystalle entsteht, identisch zu sein mit der bald zu beschreibenden Verbindung $\dot{H}g^7\ddot{C}r^2$.

Versetzt man die stark verdünnte Mutterlauge, welche nach der ersten Krystallisation der vorigen Verbindung bleibt, so lange mit kohlensaurer Natronlösung, bis ein Niederschlag entsteht, und fährt dann noch so lange vorsichtig fort, als die Flüssigkeit noch schwach sauer ist, so erhält man ein Gemenge von Verbindungen. Der erste Theil des Niederschlags ist reich an der Verbindung $\dot{H}g^3\ddot{C}r$ neben einer chromsäurereicheren. Er besitzt ein dunkleres Roth und enthielt 16,4 pC. $\ddot{C}r$. Die folgenden Portionen, welche fallen, wenn die Lösung noch immer stark sauer bleibt, enthalten hauptsächlich die erwähnte chromsäurereichere Verbindung; sie ergaben bei der Analyse 20,8 pC. $\ddot{C}r$, die Formel $\dot{H}g^3\ddot{C}r$ verlangt 19,0 pC.; ihre Farbe ist heller als die der zuerst gefallenen Mengen und mehr ein hübsches Orange. Die letzten Portionen bis zur Neutralisation der Lösung nehmen ein immer mehr brauner werdendes Ansehen an und enthalten beträchtliche Mengen braunes Chromoxyd = Cr^2O^3, CrO^3, denn werden dieselben mit Natronlauge behandelt und darauf mit Salpetersäure, so löst sich dasselbe mit grüner Farbe. In den zuletzt gefallenen Mengen steigert sich defshalb der Chromgehalt; eine solche braun aussehende Portion enthielt 23,6 pC. $\ddot{C}r$. Der Ursprung des Chromoxyds mufs in der angewandten Chromsäure zu suchen sein, welche aus Fluorchrom dargestellt immer zur Verjagung der Flufssäure etwas beträchtlich erhitzt werden mufs, wobei eine geringe theilweise Reduction und Bildung von $\ddot{C}r\ddot{C}r$ wohl stattgefunden haben kann.

Man könnte geneigt sein, den vermehrten Chromgehalt der mittleren Portionen (20,8 pC. $\ddot{C}r$) einer geringeren Beimengung von Chromoxyd zuzuschreiben, welche immer wachsend in den letzten Portionen vorherrschend sei; indessen zeigen

dieselben ein von der Verbindung $\dot{Hg}^3\ddot{Cr}$, welche dann darin mit braunem Chromoxyd gemengt angenommen werden müfste, abweichendes Verhalten. Werden sie nämlich mit verdünnter Natronlauge gekocht, so entsteht nicht, wie es dann der Fall sein müfste, chromsaures Kali und Quecksilberoxyd, sondern es entsteht chromsaures Kali und eine gelbe, in mäfsig concentrirter Salpetersäure unlösliche, basische chromsaure Quecksilberoxydverbindung. Defshalb nehme ich in dem zuerst erhaltenen Niederschlag die Verbindung $\dot{Hg}^2\ddot{Cr}$ gemengt mit $\dot{Hg}^3\ddot{Cr}$ an, welche rein in den mittleren Portionen niederfällt, und betrachte sie als Doppelverbindung von $\dot{Hg}^3\ddot{Cr}$, $\dot{Hg}\ddot{Cr}$ (= 2 $\dot{Hg}^2\ddot{Cr}$). Sie ist in Salzsäure und Salpetersäure löslich, wird aber durch Kochen mit Natronlauge in neutrales chromsaures Kali und die folgende Verbindung zerlegt.

Basisches chromsaures Quecksilberoxyd von der Formel $\dot{Hg}^7\ddot{Cr}^2$ entsteht also durch Kochen des Niederschlages mit Natronlauge, welchen kohlensaures Natron in der von den Krystallen des neutralen chromsauren Quecksilberoxyds abgegossenen, stark verdünnten Mutterlauge hervorbringt. Am besten ist es, die letzten chromoxydreichen Portionen ganz auszuschliefsen und defshalb kohlensaures Natron nur so lange zuzufügen, als der Niederschlag noch rein gelb fällt, was geschieht, so lange die Flüssigkeit noch ziemlich sauer reagirt. Man wascht ihn sogleich durch Decantation aus. Nach der Behandlung mit Natronlauge wird er zur Reinigung von beigemengtem Quecksilberoxyd und etwaigem Chromoxyd mit mäfsig concentrirter Salpetersäure behandelt, worin er selbst beim Kochen fast völlig unlöslich ist. Seine Entstehung wird durch die Gleichung 2 ($\dot{Hg}^3\ddot{Cr}$, $\dot{Hg}\ddot{Cr}$) + 2 $\dot{Na}$ = $\dot{Hg}^7\ddot{Cr}^2$ + $\dot{Hg}$ + 2 $\dot{Na}\ddot{Cr}$ ausgedrückt. Er kann auch betrachtet werden als aus 2 Atomen dreibasischem chromsaurem Quecksilberoxyd und 1 Atom Quecksilberoxyd bestehend = $\dot{Hg}$, 2 $\dot{Hg}^3\ddot{Cr}$.

Derselbe stellt ein amorphes schweres gelbes Pulver dar mit einem Stich ins Orange, das sich nur frisch gefällt und ohne (mit Natronlauge) *gekocht* zu sein in concentrirter Salpetersäure beim Erwärmen rascher löst. Er wird nur von concentrirter Schwefelsäure und dann erst in der Hitze in weifses schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt; Salzsäure aber nimmt ihn leicht auf.

a) 0,3520 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,0320 $\dot{Gr}$ = 0,4192 $\ddot{C}r$.

b) 0,4295 Grm. von einer zweiten Darstellung gaben nach dem Glühen 0,0390 $\dot{Gr}$ = 0,0510 $\ddot{C}r$.

	berechnet	gefunden	
$\dot{Hg}^7$	88,19	—	—
$\ddot{C}r^2$	11,81	a) 11,90	b) 11,87

Dieselbe Verbindung kann noch auf andere Weise erhalten werden. Kocht man nämlich gelbes frisch gefälltes Quecksilberoxyd mit einer concentrirten Lösung von saurem chromsaurem Kali längere Zeit, so wird das erstere unter Aufnahme von Chromsäure und unter Bildung von neutralem chromsaurem Kali in ein ziegelrothes Pulver verwandelt, welches sehr hartnäckig chromsaures Kali festhält, so dafs dasselbe auch durch längeres Auswaschen nicht völlig davon getrennt werden kann. Versucht man, letzteres durch Kochen mit Wasser auszuziehen, so werden in dem Pulver wieder einzelne gelbe Partikelchen bemerkbar, deren Menge zunimmt, je länger das Auskochen fortgesetzt wird. Dieses ziegelrothe Pulver scheint keine constante Verbindung zu sein, denn Analysen von verschiedenen Bereitungsweisen gaben verschiedene Resultate. Einmal betrug der Chromsäuregehalt 11,7 pC., das anderemal 12,6 pC. Es scheint demnach ein Gemenge von der Verbindung $\dot{Hg}^3\ddot{C}r$ und der $\dot{Hg}^7\ddot{C}r^2$ zu sein, da der Chromsäuregehalt der ersteren 13,5 pC., der der zweiten 11,8 beträgt.

Wird dieser Körper nun durch öftere Decantation von der Hauptmenge des überschüssigen chromsauren Kali's befreit und mit mäfsig concentrirter Salpetersäure erwärmt, so tritt eine theilweise Auflösung desselben ein, während die gelbe Verbindung zurückbleibt von dem nämlichen Aussehen und den nämlichen Eigenschaften, als die auf dem oben angeführten Wege dargestellte.

Die Analyse bestätigt ebenfalls die Identität beider und giebt zugleich eine neue Bürgschaft für die Richtigkeit der aufgestellten Formel :

0,6580 Grm. liefsen nach dem Glühen 0,0595 $\dot{C}r$ = 0,0779 $\dot{C}r$.

	berechnet	gefunden
$\dot{H}g^7$	88,19	—
$\dot{C}r^2$	11,81	11,83.

4) Ueber die Verbindung des Aldehyds mit wasserfreier Essigsäure.

Ich habe in einer früheren Abhandlung *) auf die Annahme hin, dafs die von Wicke (diese Annalen CII, 366) dargestellten Verbindungen, durch Einwirken von Chlorbenzol ($C^{14}H^6Cl^2$) auf die Silbersalze der Essigsäure, Benzoësäure u. s. w. erhalten, *wahre* Aether des vermuthlichen zweibasischen Benzolalkohols seien, die Meinung ausgesprochen, dafs vielleicht der Essigsäureäther des Glycolalkohols als eine Verbindung von Aldehyd mit wasserfreier Essigsäure zu betrachten sei. Darauf hin habe ich Versuche angestellt, Aldehyd direct mit Essigsäureanhydrid zu verbinden und habe

*) Diese Annalen CV, 321.

auch auf die sogleich zu beschreibende Weise diese Vereinigung erreicht. Das Product ist indessen nicht der Essigsäure-Glycoläther von Wurtz, sondern ein damit *isomerer* Körper, dessen Siedepunkt bei 168°,8 liegt, also etwa 20° niedriger als der des ersteren.

Schliefst man 1 Aeq. reines Aldehyd und 2 Aeq. wasserfreier Essigsäure ($C^4H^8O^8$) in eine Röhre ein und erhitzt diese Gemenge im Oelbade auf 180°, während etwa 12 Stunden, so bemerkt man nach dieser Zeit gewöhnlich eine Bräunung des Gemisches, herrührend wahrscheinlich von der Nebenwirkung einer Spur Phosphoroxychlorid, welche noch beim Anhydrid war. Nach dem Oeffnen der Röhre findet man bei der Rectification, dafs neben unverbundenem Aldehyd und Essigsäureanhydrid noch eine höher siedende Flüssigkeit vorhanden ist. Der Siedepunkt steigt von 140 rasch auf 160°, bei 170° gehen gewöhnlich die letzten Theile über. Wascht man nun das über 140° übergegangene Product mit heifsem Wasser, worin es ölig untersinkt, so werden dadurch die letzten Spuren beigemengten Anhydrids entfernt und man erhält ein Product, das über Chlorcalcium entwässert den constanten Siedepunkt 168°,8 (corrigirt) zeigt. Es riecht nach Zwiebel und Rauch zugleich, reagirt, wahrscheinlich von einer geringen Zersetzung bei der Destillation, sauer; es ist in der Hitze wenig beständig und scheint sich durch öftere Rectificationen allmälig zu zersetzen. Mit Kalihydrat erhitzt bräunt es sich ebenso und liefert den nämlichen eigenthümlichen Geruch, als Aldehyd für sich mit Kalihydrat, unter Bildung von essigsaurem Kali. Aetzbaryt ist ohne zersetzende Wirkung, wird aber etwas Wasser zugegeben, so tritt die nämliche Wirkung ein wie bei Kalihydrat. Es bildet sich essigsaurer Baryt. In der Wärme reducirt es nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak salpetersaures Silber, unter Abscheidung von grauem metallischem Silber.

Eisessig mit Aldehyd eben so behandelt liefert keine Verbindung.

1) 0,345 Grm. lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,216 Grm. Wasser und 0,620 Grm. Kohlensäure.

2) 0,3515 Grm. lieferten 0,2135 Grm. Wasser und 0,655 Grm. Kohlensäure.

3) 0,2828 Grm. lieferten 0,1775 Grm. Wasser und 0,5167 Grm. Kohlensäure.

		gefunden		
	berechnet	1.	2.	3.
C^{12}	49,32	48,99	50,81	49,82
H^{10}	6,85	6,96	6,74	6,96
O^{8}	43,83	—	—	—

Die Substanzen 1), und 2) und 3) waren von zwei verschiedenen Darstellungen; die Substanz 2) nicht durch Wasser gewaschen, sondern durch einfache Rectification erhalten; die Substanz 3) ist die durch Waschen mit heifsem und kaltem Wasser gereinigte und destillirte Substanz 2).

Auch mit wasserfreier Benzoësäure und Bernsteinsäure scheint sich der Aldehyd zu vereinigen.

Von anderen Aldehyden aus der Essigsäurereihe habe ich das Oenanthol zu verbinden gesucht; durch Erhitzen von Oenanthol und Essigsäureanhydrid im Oelbade auf 260° habe ich indessen keine genügenden Resultate bei der Rectification erlangt, da jedenfalls bei der grofsen Hitze, bei welcher diese Verbindung destilliren müfste, dieselbe wieder zersetzt wird.

Auf die nämliche Weise läfst sich aber das Bittermandelöl mit Essigsäureanhydrid vereinigen und liefert nach dem Erhitzen auf 230° ein in warmem Wasser unlösliches dünnes Oel, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin, das aber wahrscheinlich die von C. Wicke auf andere Weise dargestellte und für Essigsäure-Benzoläther gehaltene Verbindung ist.

Selbst bei Anwendung ganz reiner Materialien ist es mir nicht gelungen, *Aceton* mit Essigsäureanhydrid zu vereinigen. Beide waren nach längerem Erhitzen auf 210° immer noch unverbunden im Rohr, wie die Rectification zeigte.

Damit ist nun der Nachweis einer möglichen Reihe von Verbindungen geliefert, welche den Glycolalkoholen isomer sind. Wenn ich in meiner früheren Abhandlung für den Glycolalkohol die Formel $(C^2H^4, C^2O^2)\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$ aufgestellt habe, so kommt nach meinen jetzigen Erfahrungen dieselbe ihm nicht zu, sondern er mufs, wie auch sein Verhalten zu Phosphorsuperchlorid lehrt, wobei Elaylchlorür und nicht das Product entsteht, welches ich früher beschrieben habe, betrachtet werden als $(C^4H^2, H^2O^2)\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$.

Essigsaurer Aldehyd	Essigsäure-Glycoläther
$(C^2H^4, C^2O^2)\begin{matrix}C^4H^3O^3\\C^4H^3O^3\end{matrix}$	$C^4H^2, H^2O^2)\begin{matrix}C^4H^3O^3\\C^4H^3O^3\end{matrix}$

Schliefslich bemerke ich noch, dafs das in meiner früheren Abhandlung beschriebene Product, aus Aldehyd und Phosphorsuperchlorid erhalten, genau bei 58°,7 siedet. — Ferner füge ich noch eine Beobachtung bei, welche ich mit Metaldehyd gemacht habe. Derselbe geht nämlich im verschlossenen Röhrchen auf 180° längere Zeit erhitzt wieder in gewöhnlichen Aldehyd über.

Göttingen, den 17. März 1858.

Vorläufige Mittheilung über einige Verbindungen des Chlorals und die Bildung des Chloralids;

von *G. Staedeler.*

(Briefliche Mittheilung an d. Red.)

Da bisher noch keine Versuche darüber angestellt worden sind, ob die chlorhaltigen Substitutionsproducte der Aldehyde ähnliche Verbindungen eingehen können, wie die reinen Aldehyde, so habe ich Herrn Kyburg von Solothurn veranlafst, eine Untersuchung hierüber vorzunehmen. Es hat sich herausgestellt, dafs sich das Chloral dem Acetylaldehyd ganz ähnlich verhält. Es bildet mit Ammoniak eine Verbindung, welche das Silber in spiegelnder Form reducirt, und Schwefelwasserstoff fällt daraus einen schwefelhaltigen Körper, der wahrscheinlich dem Thialdin zur Seite steht, der aber noch nicht mit Säuren verbunden werden konnte. Läfst man Schwefelwasserstoff auf eine wässerige Lösung des Chlorals einwirken, so scheidet sich eine schwerlösliche krystallinische Verbindung ab, die mit dem Acetylmercaptan zu vergleichen, übrigens viel leichter zersetzbar ist, indem sie schon während des Trocknens Schwefelwasserstoff verliert. Durch Kochen von Chloralhydrat mit Blausäure und Salzsäure erhält man eine syrupförmige, der Milchsäure ähnliche Säure, und ebenfalls gelingt es leicht, krystallinische Verbindungen des Chlorals mit zweifach-schwefligsaurem Natron und Ammoniak hervorzubringen. — Das Nähere über diese Körper wird alsbald mitgetheilt werden.

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch das Chloralid darstellen lassen, um die von mir aufgestellte Formel $C_{10}H_2Cl_6O_6$, die bekanntlich mehrfache Anfechtung erfahren hat, zu controliren. Man hat derselben nicht weniger als drei andere Formeln: $C_{12}H_3Cl_7O_8$ (Gerhardt), $C_5HCl_5O_4$ (Laurent)

und $C_8H_2Cl_8O_8$ (Gmelin) zur Seite gestellt, von denen indefs die letztere durchaus keine Wahrscheinlichkeit hat und defshalb unberücksichtigt bleiben konnte. Die übrigen drei Formeln fordern nahezu gleiche Mengen Kohlenstoff, weichen aber im Chlorgehalt wesentlich von einander ab; es war somit eine Chlorbestimmung ausreichend, um über jene Formeln zu entscheiden. Gerhardt's Formel verlangt 64,13 pC., Laurent's Formel 68,67 pC., die meinige 65,94 pC. Chlor. Die Analyse des Herrn Kyburg stimmte mit meinen früheren Angaben überein.

Da die Analysen des Chloralids zu den ersten gehören, welche ich ausgeführt habe, so mufste es mich freuen, sowohl die von mir gewonnenen Resultate, wie auch die daraus abgeleitete Formel kürzlich von Kekulé (diese Annalen CV, 293) bestätigt zu finden; hinsichtlich der Bildung dieses Körpers kann ich aber Kekulé's Ansicht nicht beitreten. Nach Kekulé läfst sich die Zersetzung des Chlorals durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$3\,C_4HCl_3O_2 + 2\,HO = 3\,HCl + C_2O_2 + C_{10}H_2Cl_6O_6.$$

Er nimmt also an, wie auch ich es früher gethan habe, dafs für die Bildung des Chloralids die Gegenwart von Wasser nothwendig sei. Ich habe indefs jetzt das Chloralid aus reinem Chloral durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure darstellen lassen, und Kekulé hat sogar rauchende Schwefelsäure dazu angewandt. Es war also kein Wasser vorhanden, das in die Zersetzung eingehen konnte. Meiner Ansicht nach besteht die Einwirkung der Schwefelsäure auf Chloral darin, dafs sie die folgende Spaltung hervorbringt:

$$3\,\underbrace{C_4HCl_3O_2}_{\text{Chloral}} = \underbrace{HCl + C_2Cl_2}_{\text{Chloroform}} + \underbrace{C_{10}H_2Cl_6O_6}_{\text{Chloralid.}}$$

Es entstände mithin zunächst die dreiatomige Modification des Chlorals, *unlösliches Chloral*, und dieses würde in Chloralid und Chloroform, oder statt dessen in Kohlenchlorür und Chlor-

wasserstoff zerfallen. Arbeitet man in gröfserem Mafsstabe, so beobachtet man in der That, dafs einmal mit Schwefelsäure behandeltes, völlig flüssiges Chloral auf neuen Zusatz von Schwefelsäure fast augenblicklich zu unlöslichem Chloral erstarrt, und das Zerfallen desselben in Chloroform und Chloralid erinnert an die Zersetzung, die es auch durch fixe Alkalien erleidet; es entsteht dabei ebenfalls Chloroform, nur ist hier die Zersetzung weit tiefer greifend. — Die von Kekulé beobachtete Entwickelung von Kohlenoxyd bei der Darstellung des Chloralids mufs mithin von einem secundären Zersetzungsprocefs herrühren, darin bestehend, dafs 1 Aeq. Chloral in dieses Gas und Chloroform oder dessen Zersetzungsproducte zerlegt wird.

Ueber die Einwirkung des Cyanammoniums auf Alloxan;

nach *A. Rosing* und *L. Schischkoff**).

Die Beziehungen der Formeln des Alloxans und der Harnsäure, wonach in letzterer $CyNH_2$ an der Stelle von O_2 in dem ersteren angenommen werden könnte:

$C_8O_6N_2H_2 . O_2$ Alloxan

$C_8O_6N_2H_2 . CyNH_2$ Harnsäure,

liefsen Rosing und Schischkoff versuchen, ob nicht das Alloxan durch die Einwirkung von Cyanammonium in Harnsäure umgewandelt werden könne, entsprechend der Gleichung:

$$C_8O_6N_2H_2 . O_2 + CyNH_4 = H_2O_2 + C_8O_6N_2H_2 . CyNH_2.$$

Das Resultat des Versuchs entsprach dieser Erwartung nicht. Bei allmäligem Zusatz einer Lösung von Alloxan zu einer Cyanammoniumlösung entsteht fast augenblicklich ein reichlicher weifser Niederschlag, der unter dem Mikroscop verfilzte Krystalle zeigt. In kaltem Wasser ist dieser Niederschlag unlöslich; durch siedendes Wasser wird er fast vollständig zersetzt und aus der Flüssigkeit krystallisirt dann nur eine sehr geringe Menge eines seideglänzenden Pulvers. In Kali und in Ammoniak ist der Niederschlag leichtlöslich, kann

*) Compt. rend. XLVI, 102.

aber aus diesen Lösungen nicht wieder abgeschieden werden. Bei dem Zusammenreiben mit Kalkhydrat entwickelt der Niederschlag reichlich Ammoniak. Die Zusammensetzung desselben ergab sich entsprechend der Formel $C_{30}H_{26}N_{14}O_{30}$:

	gefunden				berechnet
Kohlenstoff	27,68	27,48	27,26	27,00	28,05
Wasserstoff	4,37	4,13	4,01	3,96	4,05
Stickstoff	30,29	30,08	—	—	30,52
Sauerstoff	—	—	—	—	37,38.

Wird dieser Niederschlag, welchen Rosing und Schischkoff als *Oxalan* bezeichnen, mit Aetzkali bis zu beendigter Ammoniakentwickelung gekocht, so bildet sich oxals. Salz, und zwar gehen aus 100 Theilen des Niederschlags 17,5 Th. Kohlenstoff, also $^2/_3$ des ganzen Kohlenstoffgehalts, in die Form von Oxalsäure über.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Oxalan. Auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung entsteht ein seideglänzender Niederschlag, der sich in einer grofsen Menge heifsen Wassers löst und bei dem Erkalten der Lösung wieder ausscheidet; die Zusammensetzung dieses Niederschlags ergab sich entsprechend der Formel $C_{22}H_{18}N_{12}O_{26}$:

	gefunden			berechnet
Kohlenstoff	25,25	25,67	24,81	25,09
Wasserstoff	3,60	3,77	3,66	3,42
Stickstoff	31,8	31,3	—	31,93
Sauerstoff	—	—	—	39,55.

Bei dem Kochen dieses Niederschlags mit Aetzkali gehen von 22 Aeq. Kohlenstoff 16 in Oxalsäure über.

Aus der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit, aus welcher sich dieser Niederschlag abschied, krystallisiren nach einiger Zeit grofse farblose Prismen, doch stets nur in verhältnifsmäfsig sehr geringer Menge; dieselbe ergaben eine der Formel $C_{16}H_{10}N_4O_{18}$ entsprechende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	30,90	31,37
Wasserstoff	3,27	3,26
Stickstoff	17,15	17,11
Sauerstoff	—	48,26.

Kocht man das Oxalan lange mit Wasser, so löst es sich zuletzt vollständig auf; die Lösung hinterläfst bei dem Abdampfen eine sauer reagirende krystallinische Masse. Bei dem Umkrystallisiren derselben aus heifsem Wasser bilden sich zuerst Krystalle von oxalursaurem Ammoniak; die Mutterlauge enthält neutrales und saures oxalsaures Ammoniak.

Ausgegeben den 19. Mai 1858.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CVI. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*

12) Notizen über Cuminol und Cymen;

von *P. Sieveking.*

Cuminol. — Die Entdeckung von C. Wicke *), aus Bittermandelöl Verbindungen des Benzolalkohols darzustellen, veranlafsten mich, in ähnlicher Weise das dem Bittermandelöl homologe Cuminol zu untersuchen. Wegen der Homologie war das Verhalten des Cuminols mit ziemlicher Sicherheit vorauszusagen und die von mir gewonnenen Resultate können auch als qualitative Beweise dafür angesehen werden, dafs Verbindungen eines zweisäurigen (dem Benzolalkohol homologen) Cumolalkohols existiren; diese Verbindungen waren aber so schwierig zu erhalten und zu reinigen, dafs nur auf Grund dieser Homologie eine Deutung derselben geschehen konnte.

*) Diese Annalen CII, 356.

Die Schwierigkeiten zeigten sich schon bei Darstellung der ersten Verbindung, des Chlorcumols, $C_{20}H_{12}Cl_2$, die Cahours aus Cuminol und Phosphorchlorid erhalten hat. Beim Vermischen äquivalenter Mengen dieser Verbindungen tritt starke Wärmeentwickelung ein, wobei Phosphoroxychlorid überdestillirt; wird nach Beendigung der Reaction mit eingesenktem Thermometer destillirt, so geht noch viel Phosphoroxychlorid über, aber bei 150° schwärzt sich plötzlich der Retorteninhalt, Salzsäure tritt in grofser Menge auf und von dem gewünschten Product erhält man oft kaum Spuren. — Etwas günstiger gestaltet sich die Operation, wenn ein Ueberschufs des Phosphorchlorids angewandt wird — auf 2 Theile Cuminol 5 Th. Phosphorchlorid —, die Ausbeute an Cumolchlorür steht aber dennoch mit dem angewandten Cuminol in keinem Verhältnifs. Am meisten Chlorcumol erhielt ich — $^2/_5$ vom Gewicht des Cuminols —, als die beiden Substanzen in obigem Verhältnifs gemischt, auf 150° erhitzt und dann mit Wasser gewaschen wurden; das am Boden sich ansammelnde Oel wurde sorgfältig von Wasser befreit, mit eingesenktem Thermometer destillirt und das zwischen 250 und 260° siedende Chlorcumol für sich gesammelt.

Beim Vermischen des Chlorcumols mit einem Ueberschufs von trockenem essigsaurem Silberoxyd findet sogleich unter heftiger Erwärmung Einwirkung statt; Aether entzieht nach Beendigung der Reaction der trockenen Masse Essigsäure-Cumoläther $\left.\begin{matrix}2\,(C_4H_3O_2)\\C_{20}H_{12}\end{matrix}\right\}O_4$, der beim Verdunsten der ätherischen Lösung als Syrup zurückbleibt; er wurde, um etwa anhängende Essigsäure zu entfernen, mit Sodalösung gewaschen und wieder in Aether gelöst, woraus er sich bei langsamem Verdunsten theils als dickes Oel, theils in Krystallen absetzte. Die Krystalle waren kleiner, als die des

Essigsäure-Benzoläthers, besafsen aber dieselbe Zwillingsform; von dem anhängenden Oele lassen sie sich sehr schwierig trennen, und nochmals in Aether gelöst, wurde nach dem Verdunsten desselben nur wieder ein mit Krystallen gemengter Syrup erhalten. Die Krystalle schmolzen schon in gelinder Wärme und verbreiteten bei stärkerem Erhitzen einen heftigen Geruch nach Essigsäure und Cuminol.

Eben so wenig konnte ich den Aethyl-Cumoläther $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{12}\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$ zur Analyse rein genug bekommen.

Als Chlorcumol mit Natriumalkoholat mehrere Stunden erhitzt wurde, schied sich viel Chlornatrium ab, und die davon getrennte Flüssigkeit enthielt aufser Weingeist ein Liquidum, das zwischen 170 und 238° überging; beim Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natron vereinigte es sich fast vollständig damit, ein Beweis, dafs es gröfstentheils aus Cuminol bestand. Ich vermuthe, dafs der Doppeläther $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{12}\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$ allerdings zuerst entstanden war, sich aber bei der Destillation in Cuminol, $C_{20}H_{12}O_2$, und Aether, $C_8H_{10}O_2$, zersetzte.

Endlich versuchte ich noch, das dem Hydrobenzamid entsprechende Hydrocumolamid, $C_{60}H_{36}N_2$, darzustellen. Gerhardt beobachtete einmal einige Krystalle, als er trockenes Ammoniakgas auf Cuminol einwirken liefs; auch ich erhielt solche, aber in zur Analyse nicht hinreichender Menge, als ich Ammoniakgas durch die weingeistige Lösung des Cuminols leitete; alle übrigen Versuche lieferten nur syrupartige Flüssigkeiten. Cuminol verwandelte sich in ein gelbes Oel, das aus ätherischer Lösung und beim Stehen an der Luft keine Krystalle absetzte, als es mit wässerigem Ammoniak mehrere Wochen in Berührung gelassen wurde; dasselbe Product bildete sich beim Uebergiefsen des schwefligsauren Cuminolnatriums mit Ammoniak, bei Einwirkung des trockenen Am-

moniaks auf Cuminol, und als Chlorcuminol einige Zeit mit weingeistigem Ammoniak erwärmt wurde.

Alle mit dem Chlorcumol angestellten Versuche lassen über sein dem Chlorbenzol analoges Verhalten keinen Zweifel; während aber die Derivate des Benzolalkohols ohne grofse Mühe rein und in Krystallen erhalten werden können, bekommt man die des Cumolalkohols nur als schmierige Massen, selten krystallinisch, und es gehört ein grofser Material- und Zeitaufwand dazu, sie hinlänglich zur Feststellung der Zusammensetzung und Eigenschaften zu reinigen.

Cymen. — Meine ersten mit diesem Kohlenwasserstoff angestellten Versuche bezweckten die Darstellung der dem Sulfobenzid homologen Verbindung. Ein Sulfocymid bildet sich aber nicht, man mag Schwefelsäureanhydrid in geringer Menge oder im Ueberschufs, in der Kälte oder in der Wärme auf Cymen einwirken lassen, oder statt Schwefelsäureanhydrid rauchende Schwefelsäure anwenden; das Hauptproduct der Einwirkung ist Sulfocymylsäure, $C_{20}H_{14}S_2O_6$. Einige Salze dieser Säure wurden untersucht.

Barytsalz $C_{20}H_{13}BaS_2O_6 + 3$ aq. — Die bis zum Erscheinen der Krystallhaut eingedampfte Lösung setzte perlmutterglänzende rhombische Blättchen ab. Der Baryumgehalt wurde in zwei Analysen übereinstimmend 22,3 pC. gefunden, obige Formel verlangt 22,1 pC. Der Krystallwassergehalt, durch Erhitzen auf 170° bestimmt, betrug 8,7 pC., also genau 3 Aeq. aq. — Delalande hat im sulfocymylsauren Baryt 4 Aeq. Krystallwasser (11,3 pC.) gefunden; das zur Darstellung seiner Säure dienende Cymen war aus dem Campher gewonnen, während ich es aus dem Kümmelöl abgeschieden hatte.

Natronsalz $C_{20}H_{13}NaS_2O_6 + 5$ aq. — In Wasser und Weingeist leicht lösliche seidenglänzende feine Nadeln. Das Krystallwasser entweicht erst vollständig bei 170°.

	berechnet	gefunden
Natrium	8,1	7,9
Krystallwasser	15,9	14,8.

Kalksalz $C_{20}H_{13}CaS_2O_6 + 3$ aq. — Farblose Blättchen, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Das Krystallwasser entweicht bei 170°.

	berechnet	gefunden
Calcium (des trockenen Salzes)	8,5	8,1
Krystallwasser	13,4	12,9.

Kupfersalz. — Hellgrüne, seideglänzende Krystalle.

Bleisalz. — Die Lösung dieses Salzes färbte sich jedesmal beim Abdampfen und hinterliefs eine braune, nicht krystallinische Masse.

Silbersalz. — Kohlensaures Silberoxyd wurde in der wässerigen Säure gelöst; beim Abdampfen, sowohl im Wasserbade als über Schwefelsäure, färbte sich die Lösung und gab einen braunen Rückstand, aus dem sich nur wenige Krystalle absetzten.

Chlor und *Brom* vereinigen sich direct mit dem Cymen, die beiden Verbindungen sind $C_{20}H_{14}Cl_2$ und $C_{20}H_{14}Br_2$. — In Wasser, auf welchem Cymen schwimmt, wird Chlor geleitet, bis das Cymen untersinkt, oder Brom zugesetzt, bis dessen Farbe beim Umschütteln nicht mehr verschwindet; das Product wird mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält wasserhelle ölige Flüssigkeiten, die in Wasser nicht, in Weingeist schwierig löslich sind, beim Aufbewahren unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure sich gelb färben und bei der Destillation zersetzt werden. Die Chlorverbindung lieferte bei der Analyse 34,4 pC. Chlor, obige Formel verlangt 34,6 pC.; die Bromverbindung gab bei mehreren Brombestimmungen Zahlen (welche leider verloren gegangen sind), die ebenfalls der obigen Formel entsprachen.

Beim Kochen mit weingeistigem Kali wurde der Bromverbindung alles Brom entzogen und nicht der Körper $C_{20}H_{13}Br$ gebildet; das Product besafs die gröfste Aehnlichkeit mit Cymen, dessen Entstehung aber schwer zu erklären ist; wahrscheinlicher ist die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}$ für diesen Kohlenwasserstoff.

Rauchende Schwefelsäure mischte sich mit dem Cymylchlorür unter Wärmeentwickelung; es entstand unter Entbindung von Salzsäure eine rothbraune Masse, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Sättigen mit kohlensaurem Baryt Krystalle von sulfocymylsaurem Baryt lieferte. (In zwei Analysen wurden 22,9 pC. Baryum gefunden.)

13) Notizen über Valeraldehyd, Valeral und Valeron; von *C. Ebersbach.*

Ganz allgemein ist man der Ansicht, dafs die durch trockene Destillation gewisser Säuren gewonnenen Aldehyde von den bei Oxydation der Alkohole erhaltenen isomerischen Aldehyden verschieden seien. Nie sind aber beide Modificationen desselben Aldehyds so genau untersucht, dafs man mit Bestimmtheit die differirenden Eigenschaften angeben könnte, wefshalb eine vergleichende Untersuchung des Valerals und Valeraldehyds nicht ohne Interesse schien.

Zur Darstellung des Valerals wurde valeriansaurer Kalk mit $^1/_6$ Kalkhydrat gemischt und in kleinen Portionen der trockenen Destillation unterworfen; das angenehm ätherisch riechende Product wurde mit etwas Alkali und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und mit eingesenktem Thermometer der Destillation unterworfen. Vollständige Trennung des Valerals vom Valeron durch Destillation allein

ist kaum auszuführen; man erhält das Valeral aber leicht rein, wenn man den unter 120° siedenden Theil des Destillats mit saurem schwefligsaurem Natron schüttelt, mit dem nur das Valeral Krystalle einer Doppelverbindung liefert, die man abprefst und durch Destillation mit Sodalösung zersetzt.

Das aus diesen Krystallen abgeschiedene Valeral ist nach dem Entwässern mit Chlorcalcium und einmaliger Destillation vollkommen rein.

0,162 Grm. lieferten 0,4145 Grm. Kohlensäure und 0,172 Grm. Wasser.

	berechnet	gefunden
C_{10}	69,7	69,7
H_{10}	11,6	11,7
O_2	18,6	—
	100,0.	

Die mit dem sauren schwefligsauren Natron dargestellte Verbindung besafs die gröfste Aehnlichkeit mit der entsprechenden des Valeralaldehyds; auch die Zusammensetzung beider ist dieselbe, nämlich $C_{10}H_9NaS_2O_6 + 3$ aq., die schon von Parkinson für die aus dem Valeraldehyd erhaltene festgestellt ist. — 0,549 Grm. der aus Valeral bereiteten Verbindung, mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oxydirt und mit Chlorbaryum gefällt, lieferten 0,644 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1768 Grm. oder 32,2 pC. S_2O_4, welches genau mit der für obige Formel berechneten Menge zusammenfällt.

Für Darstellung des Valeraldehydammoniaks war noch keine sichere Methode bekannt: Parkinson leitete Ammoniakgas in Valeraldehyd, wobei sich ein dicker Syrup bildete, der nach mehrwöchentlichem Stehen Krystalle der Ammoniakverbindung lieferte. Mir gelang es nicht, so oft ich auch diesen Versuch wiederholte, Krystalle zu erhalten; Valeraldehyd mit concentrirtem wässerigem Ammoniak über-

gossen blieb mehrere Monate stehen, ohne dafs Bildung von Krystallen bemerkbar war; wurde aber der Aldehyd mit etwa dem 1000fachen Vol. Wasser vermischt und dann etwas Ammoniaklösung zugesetzt, so trat sogleich milchige Trübung ein und schon nach mehreren Stunden hatten sich Krystalle gebildet, deren Ausscheidung oft einige Monate hindurch dauerte. — Das Valeral gab bei mehreren Versuchen dasselbe Resultat, es lieferte ebenfalls die Ammoniakverbindung, wenn es mit vielem Wasser vermischt und mit Ammoniak versetzt wurde.

Verhielten sich nun auch Valeral und Valeraldehyd in allen bisherigen Versuchen gleich, so zeigten sie doch in einer Eigenschaft Verschiedenheit, nämlich im Siedepunkt. Der Valeraldehyd besitzt einen constanten Siedepunkt, der bei 97° liegt; das von mir dargestellte Valeral, das aus der Verbindung mit saurem schwefligsaurem Alkali abgeschieden und dessen Reinheit durch die Analyse festgestellt war, ging zwischen 100 und 110° über und liefs sich durch mehrere Destillationen nicht auf constanten Siedepunkt bringen. Es ist möglich, dafs diese Siedepunktsverschiedenheit von einer dem Valeral noch anhängenden fremden Substanz (Valeron?) herrührt, die durch die angewandten Reinigungsmethoden nicht vollständig entfernt wurde und in zu geringer Menge zugegen war, um auf das Resultat der Analyse bemerkbaren Einfluss zu üben.

Dieses zugegeben, hören aber Valeral und Valeraldehyd auf, verschiedene Modificationen zu sein, sie verhalten sich dann in allen Eigenschaften gleich.

Mit dem Valeraldehyd (aus Fuselöl) habe ich noch einige Versuche angestellt.

Die *Verbindung mit schwefligsaurem Ammoniak* $C_{10}H_9(NH_4)S_2O_6$ ist so leicht löslich, dafs sich beim Vermischen des Aldehyds mit einer concentrirten Lösung des sauren schwefligsauren

Ammoniaks keine Krystalle bilden. Unterwirft man das Gemisch in einer Retorte der Destillation und überläfst das Destillat der freiwilligen Verdunstung, so erstarrt es nach einigen Wochen zu einem Krystallbrei; die abgepreſsten und getrockneten Krystalle sind glänzende Blättchen und besitzen die durch obige Formel ausgedrückte Zusammensetzung. 0,589 Grm. mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oxydirt und mit Chlorbaryum gefällt, lieferten 0,818 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 38,3 pC. S_2O_4; der berechnete Procentgehalt ist 38,3.

Aus dem Verhalten des Oenanthols gegen Phosphorchlorid*) war die Entstehung einer Verbindung $C_{10}H_{10}Cl_2$ vorherzusehen, wenn der Valeraldehyd einer gleichen Behandlung unterworfen wurde. Ich erhitzte den reinen Valeraldehyd mit mehr als der äquivalenten Menge Phosphorchlorid (wurden äquivalente Mengen erhitzt, so trat Schwärzung ein), vermischte nach dem Verschwinden des Phosphorchlorids mit Wasser, befreite das zu Boden sinkende Oel durch Waschen mit Wasser von anhängender Säure, trocknete es mit Chlorcalcium und unterwarf es der Destillation. Die gröfste Menge siedete bei 130°.

0,2175 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,4408 Grm. Chlorsilber.

0,2395 Grm. lieferten 0,3755 Grm. Kohlensäure und 0,158 Grm. Wasser.

	Berechnet für die Formel $C_{10}H_{10}Cl_2$	Gefunden
C_{10}	42,3	42,7
H_{10}	7,0	7,3
Cl_2	50,7	50,6
	100,0.	

*) Diese Annalen CIII, 80.

Diese Verbindung ist wasserhell, leicht beweglich, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Weingeist und Aether, brennt mit hellleuchtender, stark rufsender Flamme und zeigt einen schwachen, nicht unangenehmen ätherischen Geruch. Das spec. Gewicht wurde bei 24° = 1,05 gefunden.

Durch Kochen mit weingeistigem Kali wurde Chlor entzogen, wahrscheinlich entstand $C_{10}H_9Cl$, doch besafs ich zu wenig, um es zur Analyse vollständig reinigen zu können.

Die kürzlich von Geuther veröffentlichten Untersuchungen*) haben gelehrt, dafs die mit Phosphorchlorid aus den Aldehyden gewonnenen Verbindungen nur isomerisch, nicht identisch mit den Chlorüren der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ sind; Elaylchlorür, $C_4H_4Cl_2$, siedet bei 82°,5, die aus Acetaldehyd dargestellte Verbindung $C_4H_4Cl_2$ bei 60°. Mit der letzteren Verbindung bilden $C_{10}H_{10}Cl_2$ aus dem Valeraldehyd und $C_{14}H_{14}Cl_2$ aus dem Oenanthol eine Gruppe, deren Siedepunkte

$$C_4H_4Cl_2 = 60°$$
$$C_{10}H_{10}Cl_2 = 130°$$
$$C_{14}H_{14}Cl_2 = 191°$$

sind; berechnet man die der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 entsprechende Siedepunktsdifferenz aus den beiden äufseren Gliedern, so ist diese $(\frac{191}{2}) = 26°$, wonach $C_{10}H_{10}Cl_2$ bei 136° sieden müfste (130° ist der nicht corrigirte Siedepunkt).

Die beiden Gruppen — Chlorüre der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ und isomerische Verbindungen aus den Aldehyden $C_{2n}H_{2n}O_2$ — zeigen also nicht nur Verschiedenheit des Siedepunkts bei zwei isomerischen Gliedern, sondern auch die C_2H_2 entsprechende Siedepunktsdifferenz ist in beiden Gruppen nicht gleich, sie beträgt bei den Chlorüren der Kohlenwasserstoffe (aus dem Elaylchlorür $C_4H_4Cl_2$, Propylenchlorür

*) Diese Annalen CV, 320.

$C_6H_6Cl_2$ und Butylenchlorür $C_8H_8Cl_2$ abgeleitet) 19°; bei den Chlorüren der Aldehyde 26°.

Die folgenden Versuche mit dem Valeraldehyd sind nicht zu Ende geführt, obgleich sie zu interessanten Vermuthungen Veranlassung geben.

Sind die Acetone Aldehyde, in welchen Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist, z. B. $C_4H_3(C_2H_3)O_2$ gewöhnlicher Aceton, so würden sich die Acetone wahrscheinlich künstlich aus Metallverbindungen der Aldehyde und den Jodüren der Alkohole darstellen lassen:

$$C_{10}H_9(Na)O_2 + C_4H_5J = C_{10}H_9(C_4H_5)O_2 + NaJ.$$

Reiner Valeraldehyd löst Natrium unter Wasserstoffentwickelung und starker Erhitzung; bald wird die Masse dickflüssig und die Einwirkung des Natriums mufs durch Wärme unterstützt werden. Die Natriumverbindung stellt eine gallertartige, gelbgefärbte Masse dar, in der nur einmal eine anfangende Krystallisation bemerkt wurde. Jodäthyl zeigte in der Kälte keine Einwirkung darauf, auch im Wasserbade war nur geringe Abscheidung von Jodnatrium bemerkbar, bei 120° hatte sich jedoch nach 16 Stunden dieses Salz in grofser Menge gebildet; die Masse wurde mit Wasser gewaschen, das überschüssige Jodäthyl durch Erhitzen im Wasserbade entfernt und durch fractionirte Destillation ein bei etwa 200° siedendes klares Product gewonnen. Dasselbe ist schwerer als Wasser, läfst sich nicht mit demselben mischen, löst sich leicht in Alkohol und Aether, riecht angenehm ätherisch und schmeckt beifsend.

0,309 Grm. lieferten 0,362 Grm. Kohlensäure und 0,356 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_{10}H_{10}O_2$		Gefunden
C_{10}	76,0	76,0
H_{10}	12,7	12,8
O_2	11,3	—
	100,0.	

Die Verbindung hatte nicht die erwartete Zusammensetzung $C_{10}H_9(C_4H_5)O_2$, sondern, wie die Analyse zeigt, $C_{10}H_8(C_4H_5)_2O_2$ und würde sich nach der Gleichung:

$$C_{10}H_8Na_2O_2 + 2\,C_4H_5J = C_{10}H_8(C_4H_5)_2O_2 + 2\,NaJ$$

bilden.

Bei der Darstellung des Valerals hatte ich eine geringe Menge Valeron gewonnen, über welches wir nur höchst mangelhafte Kenntnisse besitzen. Nach Löwig soll es unter 100° sieden, eine Angabe, die Chancel mit Recht in Zweifel zieht; aus den drei unter dem Valeron liegenden Acetonen, dem gewöhnlichen Aceton, Siedepunkt 56°, Propion, Siedepunkt 100° und Butyron, Siedepunkt 144°, berechnet sich für das Valeron der Siedepunkt 188°. Ich suchte daher das Valeron unter den zwischen 150° und 200° übergegangenen Destillationsproducten des valeriansauren Kalks, konnte aber nur eine zwischen 164 bis 166° constant siedende Flüssigkeit abscheiden, die bei der Analyse zur Formel $C_{18}H_{18}O_2$ führende Zahlen lieferte.

0,19 Grm. lieferten 0,525 Grm. Kohlensäure und 0,221 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_{18}	76,0	75,2
H_{18}	12,7	12,6
O_2	11,3	—
	100,0.	

Mit saurem schwefligsaurem Natron liefs sich das Valeron nicht vereinigen, und man kann daher aus den Destillationsproducten der valeriansauren Salze das Valeral zuerst durch Schütteln mit einer Lösung dieses Salzes abscheiden, worauf die Reinigung des Valerons durch Destillation weit rascher beendet ist. — Das Valeron, von dem ich nie mehr als $^1/_{10}$ vom Gewichte des Valerals erhielt, ist eine klare, farblose,

äufserst leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich an der Luft unverändert erhält, angenehm ätherisch riecht und brennend schmeckt. Es ist leichter als Wasser, mischt sich nicht mit demselben, ist dagegen löslich in Weingeist und Aether; Natrium wirkt erst in der Wärme darauf ein; auch Phosphorchlorid läfst sich in der Kälte ohne die mindeste Einwirkung damit mischen, die erst beim Erwärmen eintritt und nachläfst, wenn die Kohlen wieder entfernt werden.

Weicht auch der von mir beobachtete Siedepunkt des Valerons (165°) von dem berechneten (188°) bedeutend ab, so ist dieses doch noch in weit gröfserem Mafse bei den Acetonen Capron, $C_{22}H_{22}O_4$, und Caprylon, $C_{30}H_{30}O_2$, der Fall, für welche die Siedepunkte 165° (Capron, Brazier und Gofsleth) und 178° (Caprylon, Guckelberger) beobachtet sind. Die Abweichungen sind so bedeutend, dafs man diese Verbindungen kaum als zu den Acetonen gehörend betrachten kann.

14) Notizen über den Caprylalkohol und den sogenannten Caprylaldehyd;

von *G. Dachauer*.

Nach einer vor Kurzem von Staedeler veröffentlichten Arbeit ist es wohl keinem Zweifel mehr unterworfen, dafs der Caprylaldehyd ein Aceton, Methylönanthol, ist; nicht so sicher scheint mir bewiesen, dafs bei Destillation des Ricinusöls mit Kali nicht Caprylalkohol, sondern Oenanthylalkohol auftritt, obgleich die Analysen Staedeler's sehr genau zur Formel des letzteren passen. Diesen wenigen Analysen stehen zahlreichere Analysen anderer Chemiker gegenüber,

sowohl mit dem reinen Alkohol, als auch mit seinen Derivaten angestellt, die alle zur Formel des Caprylalkohols hinleiten.

Aus dem von mir benutzten Ricinusöl erhielt ich bei der Destillation mit Kali Methylönanthol und *Caprylalkohol*, wie aus dem Folgenden hervorgeht. Der zwischen 174 und 178° übergehende Theil des Destillationsproducts wurde ohne vorhergehende Behandlung mit saurem schwefligsaurem Natron der Einwirkung des Phosphorchlorids ausgesetzt, das Destillat mit Wasser gewaschen und durch Destillation ein zwischen 171 und 175° siedendes Product abgeschieden.

0,221 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,215 Grm. Chlorsilber.

0,337 Grm. lieferten 0,794 Grm. Kohlensäure und 0,355 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{16}H_{17}Cl$			Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{15}Cl$		Gefunden
C	96	64,4	C	84	62,2	64,1
H	17	11,4	H	15	11,1	11,5
Cl	36	24,4	Cl	36	26,7	23,9
	149	100,0		135	100,0.	

Caprylalkohol, der mit saurem schwefligsaurem Natron von Methönanthol befreit war, löste Natrium in reichlicher Menge; die bernsteingelbe, dicke Masse erwärmte sich beim Vermischen mit Chloracetyl, setzte Chlornatrium ab und verwandelte sich beim Uebergiefsen mit Wasser in ein dünnflüssiges Liquidum, das nach dem Entwässern durch mehrmalige Rectification auf den constanten Siedepunkt 191 bis 192° gebracht wurde. Dieses war Essigsäure-Caprylather $C_{20}H_{20}O_4$.

0,289 Grm. lieferten 0,742 Grm. Kohlensäure und 0,312 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{20}H_{20}O_4$			$C_{18}H_{18}O_4$		Gefunden
C	120	69,7	C	108	68,4	70,0
H	20	11,6	H	18	11,4	11,9
O	32	18,7	O	32	20,2	—
	172	100,0		158	100,0.	

Endlich lieferte Caprylalkohol, der mit gröfster Sorgfalt gereinigt war und bei 178° siedete, folgende Zahlen.

0,224 Grm. gaben 0,606 Grm. Kohlensäure und 0,280 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{16}H_{16}O_2$			$C_{14}H_{16}O_2$		Gefunden
C	96	73,8	C	84	72,4	73,8
H	18	13,8	H	16	13,8	13,9
O	16	12,4	O	16	13,8	—
	130	100,0		116	100,0.	

Wird das aus seiner Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron abgeschiedene Methylönanthol mit Phosphorchlorid destillirt, das Destillat mit Wasser zersetzt und das darin unlösliche Oel destillirt, so geht die gröfste Menge zwischen 190 bis 200° über. Bei der Chlorbestimmung wurde 38,9 pC. Chlor gefunden; der für die Formel $C_{16}H_{16}Cl_2$ berechnete Chlorgehalt beträgt 39,1 pC.

Dieselbe Verbindung wurde aus dem Caprylen, $C_{16}H_{16}$, gewonnen. Man leitet in Wasser, auf welchem Caprylen schwimmt, kurze Zeit Chlorgas, trocknet das Product und destillirt es mit eingesenktem Thermometer. Zuerst destillirt viel unzersetztes Caprylen über, dann hält sich der Siedepunkt lange zwischen 190 und 200° und von diesem Product geht das Meiste nach mehreren Destillationen zwischen 197 und 200° über. Bei der Chlorbestimmung wurden 39,4 pC. Chlor erhalten, welcher Chlorgehalt wieder zur Formel $C_{16}H_{16}Cl_2$ führt. — Auffallend ist der gleiche Siedepunkt der

beiden aus dem Methönanthol und Caprylen dargestellten Verbindungen $C_{16}H_{16}Cl_2$, da die aus den Aldehyden und Kohlenwasserstoffen erhaltenen isomerischen Verbindungen verschiedenen Siedepunkt besitzen (vgl. vorige Abhandlung).

15) Einwirkung des Phosphorchlorids auf einige Amide;

von *W. Henke.*

So viel mir bekannt ist nur zweimal das Verhalten des Phosphorchlorids gegen Amide erwähnt. Die eine Angabe rührt von Cahours her und findet sich Compt. rend. XXV, 325; nach diesem Chemiker sollen Butyramid und Phosphorchlorid sich zersetzen in Butyronitril, Phosphorchlorid und Salzsäure:

$$C_8H_9NO_2 + PCl_5 = C_8H_7N + PCl_3O_2 + 2\,HCl.$$

Das zweitemal theilt Gerhardt im vierten Bande seiner organischen Chemie S. 762 aus noch nicht veröffentlichten Versuchen mit, dafs Benzamid mit Phosphorchlorid sich zuerst nach folgender Gleichung zersetze:

$$C_{14}H_7NO_2 + PCl_5 = C_{14}H_7NCl_2 + PCl_3O_2,$$

die Verbindung $C_{14}H_7NCl_2$ sich zerlege in $C_{14}H_6NCl + HCl$ und $C_{14}H_6NCl$ endlich durch Einwirkung der Hitze zerfalle in Benzonitril und Salzsäure, $C_{14}H_5N$ und HCl.

In wie weit meine Versuche diese Angaben bestätigen, davon weiter unten.

Acetamid. — Essigäther wurde mit Ammoniak einige Monate stehen gelassen, dann im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit eingesenktem Thermometer destillirt; das

Acetamid riecht bei der Destillation auffallend nach Mäuseexcrementen und siedet bei 223°. [Abgelesener Siedepunkt 218°; N = 208°, T — l = 160°, Correction 5° *).]

Phosphorchlorid wirkt sehr energisch auf Acetamid ein; es ist daher anzurathen, letzteres vor dem Vermischen mit Phosphorchlorid mit dem gleichen Volumen Sand zu zerreiben. Bei der Destillation der Mischung bleibt ein bedeutender kohliger Rückstand, während eine roth gefärbte, stechend riechende Flüssigkeit übergeht, von welcher der gröfste Theil durch mehrere Rectificationen auf den constanten Siedepunkt 72° gebracht und dann analysirt wurde.

0,19 Grm. lieferten mit Natronkalk geglüht 0,001411 Grm. Stickstoff.

0,607 Grm. mit concentrirter Salpetersäure zerstört lieferten 0,3675 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

0,277 Grm. mit Wasser und etwas Salpetersäure zersetzt lieferten 0,674 Grm. Chlorsilber.

0,3835 Grm. lieferten 0,1875 Grm. Kohlensäure und 0,0595 Grm. Wasser.

Die hieraus berechnete procentische Zusammensetzung führt zur Formel C_4H_3N, PCl_3, d. i. einer Verbindung des Cyanmethyls mit Phosphorchlorür.

		Berechnet	Gefunden
C_4	24	13,2	13,3
H_3	3	1,7	1,7
N	14	7,7	7,4
P	32	17,6	17,5
Cl_3	108	59,9	60,1
	181	100,0.	

*) Kündig fand fast denselben Siedepunkt; diese Annalen CV, 278.

Das Cyanmethyl-Phosphorchlorür ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum, läfst sich an der Weingeistflamme entzünden, besitzt einen stechenden Geruch und reizt Augen und Respirationsorgane sehr heftig.

In nicht vollkommen schliefsenden Gefäfsen aufbewahrt zieht es Feuchtigkeit an, setzt in kurzer Zeit weifse volumindse Flocken ab und läfst dann bei der Rectification einen Rückstand, der in höherer Temperatur Phosphorwasserstoff entwickelt; in Wasser sinkt es zu Boden, zersetzt sich jedoch nach einigen Secunden mit der gröfsten Heftigkeit in Cyanmethyl, Salzsäure und phosphorige Säure. Das Cyanmethyl wurde abdestillirt, mit Kali von Salzsäure, mit Chlorcalcium vom Wasser befreit und analysirt.

0,17 Grm. lieferten 0,366 Grm. Kohlensäure und 0,119 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel C_4H_3N		Gefunden
C_4	24	58,5	58,7
H_3	3	7,3	7,7
N	14	34,1	—
	41	100,0.	

Drei Dampfdichtebestimmungen machen es wahrscheinlich, dafs das Cyanmethyl-Phosphorchlorür sich in höherer Temperatur spaltet und 8 Vol. einnimmt*). Die erste Bestimmung (bei 95° ausgeführt) ergab 3,56, die zweite (bei 87° ausgeführt) ergab 3,54 und die dritte (bei 148° ausgeführt) ergab 2,4 als spec. Gew. des Dampfes. Wäre die Verbindung auf 4 Vol. condensirt, so müfste das spec. Gew. des Dampfes 6,3, wäre es auf 8 Vol. condensirt, so müfste es 3,1 sein; dieser letzteren nähern sich die gefundenen Zahlen.

*) Kopp, diese Annalen CV, 390.

Butyramid. — Buttersäureäther hatte sich nach achttägigem Erhitzen mit wässerigem Ammoniak im Wasserbade vollständig in Butyramid verwandelt. Die Zersetzung der trockenen Substanz mit Phosphorchlorid geschah auf dieselbe Weise, wie beim Acetamid und die Hauptmenge des Destillats war eine bei 100° siedende Flüssigkeit, bestehend aus Cyanpropyl-Phosphorchlorür C_3H_7N, PCl_3.

0,139 Grm. lieferten beim Glühen mit Natronkalk 0,007057 Grm. Stickstoff.

0,466 Grm. lieferten nach dem Zersetzen mit Salpetersäure 0,984 Grm. Chlorsilber.

0,357 Grm. lieferten nach dem Zersetzen mit Salpetersäure 0,197 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

0,28 Grm. lieferten 0,2365 Grm. Kohlensäure und 0,082 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_3	48	23,2	23,0
H_7	7	3,4	3,2
N	14	6,8	5,0
P	32	15,4	15,4
Cl_3	106	51,2	52,0
	207	100,0.	

Das Cyanpropyl-Phosphorchlorür ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, riecht sehr stechend, zersetzt sich mit der Feuchtigkeit der Luft unter Ausscheidung weifser Flocken und zerfällt mit Wasser in Cyanpropyl, Salzsäure und phosphorige Säure; das Cyanpropyl wurde durch Rectification als farblose, nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit erhalten, aber in zu geringer Menge, um damit eine Analyse auszuführen.

Aus diesen Untersuchungen des Acetamids und Butyramids kann man schliefsen, dafs die Amide der fetten Säuren bei Behandlung mit Phosphorchlorid die Verbindung eines

Nitrils mit Phosphorchlorür liefern werden. In eine einfache Gleichung läfst sich diese Zersetzung nicht bringen, der bedeutende kohlige Rückstand giebt zu erkennen, dafs noch andere wesentliche Producte auftreten.

Cahours, der bei Behandlung des Butyramids mit Phosphorchlorid Cyanpropyl erhielt, hat wahrscheinlich das Destillat mit Wasser zersetzt und dadurch die Verbindung mit dem Phosphorchlorür zerstört.

Benzamid. — Die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Benzamid erfolgt sehr ruhig; bei der Destillation entweicht viel Salzsäuregas und das Destillat läfst sich leicht durch einige Destillationen in Phosphoroxychlorid und Benzonitril zerlegen. Das bei 190° siedende Benzonitril wurde analysirt.

0,12 Grm. lieferten mit Natronkalk geglüht 0,01764 Grm. Stickstoff.

0,2365 Grm. lieferten 0,711 Grm. Kohlensäure und 0,103 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_5N$		Gefunden
C_{14}	84	81,5	81,5
H_5	5	4,8	4,8
N	14	13,6	13,3
	103	100,0.	

Die Beobachtung Gerhardt's, dafs bei der Destillation des Benzamids mit Phosphorchlorid Benzonitril auftreten solle, wird hierdurch bestätigt. Ob dieses aber erst ein Zersetzungsproduct der Verbindung $C_{14}H_5NCl$ ist, habe ich nicht entscheiden können; läfst man die Zersetzung des Benzamids und Phosphorchlorids bei möglichst niedriger, 100° noch lange nicht erreichender Temperatur vor sich gehen, so entsteht eine gleichförmige, dickflüssige, schon nach Benzonitril und

Phosphoroxychlorid riechende Masse, die sich beim Vermischen mit Wasser unter Erhitzung in Benzonitril, Phosphorsäure und Salzsäure zerlegt.

16) Ueber Sulfobenzolamid und Sulfotoluolamid; von *R. Fittig.*

Reines Sulfobenzolamid, $C_{12}H_7NS_2O_4$, wurde mit dem doppelten Gewicht Phosphorchlorid in einer Retorte so lange gelinde erwärmt, bis sich eine klare ölige Flüssigkeit gebildet hatte, die beim Erkalten nicht fest wurde. Mit Wasser vermischt zersetzte sie sich unter starker Wärmeentwickelung und bildete eine milchige Flüssigkeit, die beim Abdampfen bald zu einem Krystallbrei erstarrte. Die abgepreſsten, aus heiſsem Wasser nochmals umkrystallisirten und getrockneten Krystalle besaſsen die Eigenschaften und Zusammensetzung des Sulfobenzolamids.

0,3065 Grm. lieferten 0,515 Grm. Kohlensäure und 0,127 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_7NS_2O_4$	Gefunden
C_{12}	45,8	45,8
H_7	4,5	4,6.

Bei einem zweiten Versuche wurde das Sulfobenzolamid mit dem Phosphorchlorid destillirt; ein groſser Theil verkohlte dabei und ein dunkel gefärbtes Oel ging über, das sich in Wasser nur theilweise löste. Das in Wasser nicht lösliche Oel blieb auch bei Behandlung mit heiſsem Wasser unzersetzt, wurde aber beim Uebergieſsen mit Ammoniak in Sulfobenzolamid verwandelt, war also wahrscheinlich Sulfobenzolchlorür; die Krystalle des Sulfobenzolamids wurden analysirt.

0,236 Grm. lieferten 0,389 Grm. Kohlensäure und 0,095 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_7NS_2O_4$	Gefunden
C_{12}	45,8	45,0
H_7	4,5	4,5.

Die wässerige Lösung des aus Sulfobenzolamid und Phosphorchlorid erhaltenen Destillats setzte beim Erkalten Krystalle von Sulfobenzolamid ab.

0,284 Grm. lieferten 0,477 Grm. Kohlensäure und 0,116 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_7NS_2O_4$	Gefunden
C_{12}	45,8	45,8
H_7	4,5	4,5.

Diese Thatsachen brachten auf die Vermuthung, dafs das Sulfobenzolamid vom Phosphorchlorid ähnlich wie die Säuren zersetzt werde, dafs also ein Sulfobenzolamidchlorür $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6NS_2O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ entstehe, welches sich mit Wasser wieder in Salzsäure und Sulfobenzolamid zerlege.

$$C_{12}H_6NS_2O_2, Cl + 2\,HO = C_{12}H_7NS_2O_4 + HCl.$$

Das Chlorür mufste flüchtig sein, denn beim zweiten Versuch hatte Wasser aus dem Destillat Sulfobenzolamid regenerirt (Sulfobenzolchlorür betrachte ich als secundäres Zersetzungsproduct). Ein Versuch, dieses Chlorür durch Destillationen mit eingesenktem Thermometer zu reinigen, schlug fehl, denn es zersetzte sich bei mehreren Destillationen fast vollständig unter Abscheidung von Kohle.

Auf anderem Wege war hierüber noch Aufschlufs zu erhalten. Hatte das Product die angenommene Zusammensetzung, so konnte es mit Ammoniak ein Amid $N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_6NS_2O_2\\H\\H\end{matrix}\right.$ bilden.

In der That wirkte das durch Erhitzen des Sulfobenzolamids mit Phosphorchlorid gewonnene Oel auf trockenes

kohlensaures Ammoniak mit Heftigkeit ein; es entstand eine feste Masse, die mit kaltem Wasser von kohlensaurem Ammoniak und Salmiak befreit und aus heifsem Wasser umkrystallisirt wurde. Die Krystalle waren aber wieder Sulfobenzolamid.

0,212 Grm. lieferten 0,353 Grm. Kohlensäure und 0,068 Grm. Wasser.

0,2235 Grm. lieferten 0,018109 Grm. Stickstoff.

	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_7NS_2O_4$		$C_{12}H_8N_2S_2O_2$	Gefunden
C_{12}	45,8	C_{12}	46,1	45,4
H_7	4,5	H_8	5,1	4,6
N	8,9	N_2	17,9	8,1.

Da noch die Möglichkeit war, dafs der zuerst entstandene Körper die Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2S_2O_2$ hatte und sich erst bei Behandlung mit Wasser in Sulfobenzolamid und Ammoniak zerlegte ($C_{12}H_8N_2S_2O_2 + 2\,HO = C_{12}H_7NS_2O_4 + NH_3$), so wurde mit absolutem Alkohol statt mit Wasser ausgezogen; die aus dem Alkohol anschiefsenden Krystalle waren jedoch nichts anderes als Sulfobenzolamid.

Sulfotoluolamid. — Das zur Darstellung angewandte Toluol war aus käuflichem Benzin durch sehr oft wiederholte Destillationen abgeschieden und siedete zwischen 100 bis 115°; es enthielt noch etwas Benzol beigemengt. Die Darstellung des Amids geschah genau in derselben Weise, wie vom Sulfobenzolamid bekannt ist; es krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln oder Blättchen, je nach der Concentration der Lösung. Von Phosphorchlorid wird es in der Wärme in ein dickes Oel verwandelt, das mit Wasser unter Wiederherstellung des Amids sich zersetzt.

0,247 Grm. lieferten 0,4305 Grm. Kohlensäure und 0,166 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_9NS_2O_4$	Gefunden
C_{14}	49,1	47,6
H_9	5,3	5,2.

Bei der Destillation des Sulfotoluolamids mit Phosphorchlorid ging ein Liquidum über, das sich theils in Wasser löste, theils darin unlöslich war (Sulfotoluolchlorür). Die wässerige Lösung lieferte beim Verdunsten Krystalle von Sulfotoluolamid.

0,209 Grm. lieferten 0,368 Grm. Kohlensäure und 0,095 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_9NS_2O_4$	
C_{14}	49,1	48,0
H_9	5,3	5,0.

17) Verbindungen der Nitrile mit Chlorüren;

von *W. Henke.*

Die früher von mir beschriebenen Verbindungen des Phosphorchlorürs mit den Nitrilen veranlafsten mich, das Verhalten der Nitrile zu anderen Chlorüren zu untersuchen. Dafs diese Körper Verbindungen eingehen würden, war wahrscheinlich oder eigentlich schon festgestellt, da Wöhler bereits ähnliche Producte aus Blausäure, dem Nitril der Ameisensäure, und $TiCl_2$, $SnCl_2$, $SbCl_5$, FeCl u. s. w. dargestellt hat. Auch von Wurtz ist eine hierher zu rechnende Verbindung Cy_2Cl_2, CyH entdeckt, die beim Einleiten des Chlors in Blausäure erhalten wurde.

Die von mir zur Untersuchung angewandten Nitrile waren Acetonitril, Propionitril, Capronitril und Benzonitril. Beim Vermischen mit sehr vielen Chlorüren findet Vereinigung

statt, häufig unter so starker Wärmeentwickelung, dafs von aufsen abgekühlt werden mufs, um Zersetzung zu vermeiden. Die Verbindungen sind oft gut krystallisirt, lassen sich zuweilen unzersetzt destilliren, werden aber von Wasser und Weingeist augenblicklich zersetzt und lassen sich auch nicht aus Aether umkrystallisiren, daher ihre Reinigung mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft ist. Ich lasse hier die Beschreibung der Verbindungen folgen und bemerke, dafs bei Anführung mehrerer Analysen Substanzen von verschiedenen Bereitungen genommen wurden.

Cyanmethyl und Titanchlorid C_4H_3N, $TiCl_2$. — Leicht darstellbar, die Vereinigung erfolgt ohne bedeutende Wärmeentwickelung. Weifse, zusammenhängende, sublimirbare Krystallkrusten.

1) 0,66 Grm. lieferten 0,1905 Grm. TiO_2.
2) 0,513 „ „ 0,151 „ „
3) 0,1595 „ „ 0,048 „ „

		Gefunden		
	Berechnet	1.	2.	3.
Ti	18,24	18,01	17,93	18,30.

Cyanmethyl und Zinnchlorid C_4H_3N, $SnCl_2$. — Die Vereinigung geht unter Wärmeentwickelung vor sich, jedoch ist sie nicht so beträchtlich, dafs mit Eis gekühlt zu werden braucht. Die Verbindung ist weifs, krystallinisch und giebt bei der Sublimation eisblumenartig verzweigte Krystallbildungen.

1) 0,495 Grm. lieferten 0,210 Grm. SnO_2.
2) 0,537 „ „ 0,235 „ „

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
Sn	34,11	33,25	34,28.

Cyanmethyl und Antimonchlorid C_4H_3N, $SbCl_5$. — Beide vereinigen sich unter starker Wärmeentwickelung, so dafs

mit Eis abgekühlt werden mufs. Die ausgeschiedenen Krystalle sind weifs, schlecht ausgebildet und unzersetzt sublimirbar.

1) 1,179 Grm. lieferten 0,998 Grm. Sb + S, worin nach der Reduction im Wasserstoffstrome 0,4575 Grm. Sb gefunden wurden.

2) 1,516 Grm. lieferten 0,786 Grm. Sb + S, worin nach Oxydation mit Salpetersäure 0,2237 Grm. S gefunden wurden.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Sb	37,17	38,80	37,09.

Cyanmethyl und Goldchlorid C_4H_3N, $AuCl_3$. — Ohne bedeutende Wärmeentwickelung bildet sich beim Zusammenbringen beider Substanzen ein braungelbes Pulver, welches durch Pressen zwischen Papier vom überschüssigen Nitril befreit wurde.

0,213 Grm. lieferten 0,124 Grm. Au.

	Berechnet	Gefunden
Au	57,10	58,21.

Cyanäthyl und Titanchlorid C_6H_5N, $TiCl_2$. — Beide lassen sich ohne heftige Erhitzung vermischen und beim Schütteln scheidet sich die neue Verbindung in krystallinischen Krusten aus, welche schneeweifs sind und sich unzersetzt destilliren lassen.

1) 0,2545 Grm. lieferten 0,0685 Grm. TiO_2.

2) 0,225 „ „ 0,0625 „ „

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Ti	15,55	16,77	16,39.

Cyanäthyl und Antimonchlorid C_6H_5N, $SbCl_5$. — Beim Vermischen dieser beiden Körper tritt so grofse Wärmeentwickelung ein, dafs die Mischung nur in einer mit Schnee und Kochsalz abgekühlten Retorte vorgenommen werden

konnte; wendet man diese Vorsichtsmafsregel nicht an, so schwärzt sich das Gemisch und zersetzt sich vollständig. Das überschüssige Cyanäthyl wurde abdestillirt, wobei sich die Verbindung als gelbe Masse abschied, die beim Versuch sie zu sublimiren zersetzt wurde.

1) 0,246 Grm. lieferten 0,1232 Grm. Sb + S, worin nach Behandlung mit Salpetersäure 0,0381 Grm. S gefunden wurden.

2) 0,360 Grm. lieferten 0,1845 Grm. Sb + S, in welchem 0,0572 Grm. S enthalten waren.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Sb	35,68	34,59	35,36.

Cyanäthyl und Zinnchlorid C_6H_5N, $SnCl_2$. — Es ist die beständigste von allen Verbindungen. Die Krystalle wurden zwischen Papier getrocknet und analysirt.

0,2095 Grm. lieferten 0,145 Grm. SnO_2 und 0,325 Grm. AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Sn	31,52	31,35
Cl	38,58	38,37.

Läfst man diese Krystalle auf einem Ziegelstein über Schwefelsäure stehen, so verflüchtigt sich viel Cyanäthyl.

0,131 Grm. lieferten 0,0635 Grm. SnO_2 = 37,9 pC. Sn.

Cyanäthyl und Platinchlorid C_6H_5N, $PtCl_2$. — Diese Verbindung ist dem Cyanmethyl-Goldchlorid sehr ähnlich.

0,1272 Grm. lieferten 0,0545 Grm. Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	42,84	43,92.

Cyanäthyl und Goldchlorid C_6H_5N, $AuCl_3$. — Gleicht der vorigen Verbindung.

0,475 Grm. lieferten 0,195 Grm. Au.

	Berechnet	Gefunden
Au	42,38	41,13.

Cyanamyl und Titanchlorid $C_{12}H_{11}N$, $TiCl_2$. — Die Einwirkung beim Vermischen der Substanzen ist so heftig, dafs selbst bei Abkühlung mit Eis Schwärzung eintritt. Die Verbindung ist dunkelbraun, schlecht krystallisirt und nicht sublimirbar.

1) 0,27 Grm. lieferten 0,054 Grm. TiO_2.
2) 0,468 „ „ 0,093 „ „

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Ti	12,95	12,18	12,01.

Cyanamyl und Zinnchlorid $C_{12}H_{11}N$, $SnCl_2$. — Auch hier geht die Vereinigung unter starker Wärmeentwickelung vor sich; die Krystalle sind dunkel gefärbt und nicht sublimirbar.

1) 0,431 Grm. lieferten 0,123 Grm. SnO_2.
2) 0,2985 „ „ 0,1012 „ „

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Sn	25,66	22,36	26,05.

Cyanamyl und Antimonchlorid $C_{12}H_{11}N$, $SbCl_5$. — Beim Vermischen beider Substanzen ist die Erhitzung so heftig, dafs selbst eine Kältemischung von Kochsalz und Schnee die Zersetzung nicht vollständig hindert.

1) 1,412 Grm. lieferten 0,542 Grm. Sb + S, worin nach Oxydation mit Salpetersäure 0,229 Grm. S gefunden wurden.

2) 1,311 Grm. lieferten 0,981 Grm. Sb + S, woraus durch Reduction im Wasserstoffstrom 0,456 Grm. Sb gefunden wurden.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Sb	31,95	32,29	31,83.

Cyanphenyl und Titanchlorid $C_{14}H_5N$, $TiCl_2$. — Helle sublimirbare Krystalle.

1) 0,432 Grm. lieferten 0,090 Grm. TiO_2.
2) 0,2475 „ „ 0,0252 „ „
3) 0,1675 „ „ 0,0355 „ „

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.
Ti	12,56	12,86	12,92	12,89.

Cyanphenyl und Zinnchlorid $C_{14}H_5N$, $SnCl_2$. — Schöne gelblichweifse Verbindung; sie bildet sich ohne grofse Wärmeentwickelung.

0,4595 Grm. lieferten 0,147 Grm. SnO_2 und 0,564 Grm. AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Sn	25,00	25,47
Cl	30,64	30,33.

Cyanphenyl und Goldchlorid $C_{14}H_5N$, $AuCl_3$. — Dunkelbraune, zusammenhängende, nicht sublimirbare Masse.

0,125 Grm. lieferten 0,0595 Grm. Au.

	Berechnet	Gefunden
Au	48,40	47,20.

Cyanphenyl und Platinchlorid $C_{14}H_5N$, $PtCl_2$. — Gleicht der vorigen Verbindung.

0,132 Grm. lieferten 0,0489 Grm. Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	36,26	37,04.

Beim Vermischen äquivalenter Mengen Cyanmethyl und Phosphorchlorür ist geringe Wärmeentwickelung wahrnehmbar, die auf eine Vereinigung hindeutet. Durch Destillation konnte jedoch kein Product von constantem Siedepunkt gewonnen werden. — Wasserfreie Blausäure geht keine Verbindung mit dem Phosphorchlorür ein; letzteres sondert sich nach dem Schütteln immer wieder am Boden des Gefäfses ab.

Mit dem *Carbonylchlorür* geht das Cyanäthyl eine Verbindung von der Formel C_3H_5N, $C_2O_2Cl_2$ ein. — Kohlenoxydgas — aus Blutlaugensalz und concentrirter Schwefelsäure entwickelt — wurde durch siedendes Antimonchlorid geleitet

und das entstandene Carbonylchlorür — nachdem es vorher in einer stark abgekühlten Vorlage alles Antimonchlorid abgesetzt hatte — in einem U förmigen Rohr mit dem Cyanäthyl in Berührung gebracht; das Rohr mit dem Cyanäthyl mufste mit Schnee abgekühlt werden, da bei der Absorption viel Wärme frei wurde. — Das wasserhelle Product entwickelt beim Zusammenbringen mit Wasser ein mit blauer Flamme brennendes Gas in reichlicher Menge.

0,3525 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,6175 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	46,1	45,78.

Cyanäthyl absorbirt auch trockenes *Chlorcyan* und bildet damit eine Verbindung C_5H_5N, CyCl. — Das Einleiten des Chlorcyans mufs sehr lange fortgesetzt werden, ehe der Sättigungspunkt erreicht ist. Die Verbindung siedete zwischen 60 und 68°, war farblos, reizte heftig die Respirationsorgane und Augen und zerlegte sich unter Wärmeentwickelung beim Vermischen mit Wasser. Beim Aufbewahren hatte es sich in einigen Tagen vollständig zersetzt, indem alles Chlorcyan als festes Chlorcyan Cy_3Cl_3 abgeschieden wurde.

0,147 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,1775 Grm. AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	30,47	29,86.

Ehe ich diese Abhandlung schliefse, will ich eine Beobachtung anführen, die ich jedesmal bei Darstellung des Chlorcyans machte. Es wurde hierzu eine Cyanquecksilberlösung genommen, die durch Kochen von Berlinerblau mit Quecksilberoxyd und Wasser erhalten war; in dieselbe wurde Chlor bis zur Sättigung geleitet und der Kolben dann mit mehreren U förmigen, theils leeren, theils mit Chlorcalcium gefüllten Röhren verbunden; der Apparat wurde im Freien aufgestellt und das Chlorcyan an kalten Tagen, an welchen die Tem-

peratur — 7° und darunter war, entwickelt. Gasförmiges Chlorcyan trat in reichlicher Menge auf, aber auch viel flüssiges Chlorcyan Cy_2Cl_2, das sich in den U förmigen Röhren absetzte. Dafs dieses wirklich das von Wurtz entdeckte flüssige Chlorcyan war, ging aus allen Eigenschaften hervor, namentlich auch aus dem Siedepunkt, der bei + 15° lag. Einen Theil desselben löste ich in wasserfreiem Aether, leitete trockenes Ammoniakgas hindurch, filtrirte vom ausgeschiedenen Salmiak und liefs die ätherische Lösung verdunsten; der Rückstand war nicht ein Cyanamid von der Zusammensetzung $N_2\left\{\begin{matrix}Cy_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$, sondern gewöhnliches Cyanamid $N\left\{\begin{matrix}Cy\\H_2\\H\end{matrix}\right.$, denn es schmolz wie letzteres bei 40°, wurde bei 150° plötzlich fest und in Melamin verwandelt und lieferte beim Erwärmen in ätherischer Lösung mit etwas Salpetersäure salpetersauren Harnstoff.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Zinkmethyl;

nach *J. T. Hobson* *).

In einer früheren Untersuchung **) hatte Hobson gefunden, dafs bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Zinkäthyl sich das Zinksalz einer Säure bildet, die er als durch Substitution von (C_4H_5) an die Stelle von O in 3 Aeq. schwefliger Säure entstehend betrachtete (das Zinksalz ist

*) Im Auss. aus Chem. Soc. Qu. J. X, 243.

**) Diese Annalen CII, 72.

ZnO, $S_3C_4H_5O_5$) und als Aethylotrithionsäure bezeichnete. Er hatte damals bereits angegeben, dafs auch bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Zinkmethyl sich ein weifser krystallinischer Körper bildet; diese Einwirkung hat er jetzt genauer untersucht.

Trockenes schwefligsaures Gas wird bei dem Einleiten in eine ätherische Lösung von Zinkmethyl, welche nach dem von Frankland für die Bereitung von Zinkäthyl angegebenen Verfahren *) dargestellt war, rasch absorbirt, unter starker Wärmeentwickelung, welche die Flüssigkeit, wenn nicht stets gut abgekühlt wird, bis zum Kochen bringen kann. Es scheidet sich eine weifse Verbindung aus, in welche das Zinkmethyl bei hinlänglich andauerndem Einleiten von schwefliger Säure vollständig übergeführt werden kann. Das Product bildete, nachdem anhängender Aether und schweflige Säure im leeren Raume abgedunstet waren, eine weifse, geruchlose, unangenehm und bitterlich schmeckende amorphe Masse, die unlöslich in Alkohol und in Aether, sehr leicht löslich in Wasser, doch aus letzterer Lösung nicht in deutlichen Krystallen zu erhalten war, und die Zusammensetzung ZnO, $S_2C_2H_3O_3$ ergab:

	berechnet		gefunden	
C_2	12,0	10,76	10,79	10,65
H_3	3,0	2,69	2,36	2,87
Zn	32,5	29,15	29,05	28,89
S_2	32,0	28,70	28,36	28,74
O_4	32,0	28,70	—	—
	111,5	100,00.		

Hobson betrachtet die Säure dieses Salzes als durch Substitution von 1 Aeq. Methyl an die Stelle von 1 Aeq. Sauerstoff in 2 Aeq. schwefliger Säure entstanden und

*) Diese Annalen XCV, 28.

bezeichnet sie als *Methylodithionsäure*. Das eben beschriebene methylodithionsaure Zinkoxyd verträgt 100° ohne Zersetzung, aber bei einer um einige Grade höher liegenden Temperatur schwärzt es sich und entwickelt es sehr übelriechende Dämpfe.

Methylodithionsaurer Baryt wird leicht erhalten durch Versetzen einer Lösung des Zinksalzes mit überschüssigem Aetzbaryt, Abfiltriren des ausgeschiedenen Zinkoxyds, Ausfällen des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure, Eindampfen des Filtrats. Das Barytsalz ist so dargestellt ein neutraler, farbloser, geruchloser krystallinischer Körper, unlöslich in Alkohol und in Aether, leichtlöslich in Wasser, aus welcher Lösung es bei dem freiwilligen Verdunsten derselben im leeren Raum in Würfeln, die zu Octaëdern gruppirt sind, krystallisirt. Es verträgt eine Temperatur von 170° ohne Zersetzung zu erleiden; bei 100° getrocknet ergab es die Zusammensetzung $BaO, S_2C_2H_3O_2$:

	berechnet		gefunden			
C_2	12	8,13	7,91	7,74	7,94	
H_3	3	2,03	2,23	2,19	2,19	
Ba	68,6	46,48	46,14	46,32	46,18	46,59
S_2	32	21,68	21,85	21,58	21,56	
O_4	32	21,68	—	—	—	
	147,6	100,00.				

Methylodithionsaure Magnesia läfst sich darstellen durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst schwefelsaurer Magnesia oder durch Ausfällen des Zinkoxyds aus dem Zinksalz mittelst caustischer Magnesia. Es ist, wie alle Salze der Methylodithionsäure, unlöslich in Alkohol und in Aether, leicht löslich in Wasser. Bei dem Eindampfen der wässerigen Lösung wird es als eine Masse kleiner farbloser Krystalle erhalten, die bei 100° getrocknet $MgO, S_2C_2H_3O_2 + HO$ sind:

	berechnet	gefunden
C_2	12	11,64
H_4	4	4,00
Mg	12	12,03 11,98
S_2	32	31,47
O_5	40	—
	100.	

Methyldithionsaurer Kalk wurde wie das Barytsalz dargestellt. Er konnte nicht in Krystallen erhalten werden; eine Lösung desselben trocknet im leeren Raume zu einer festen Masse ein, die bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $CaO, S_2C_2H_3O_3$ ergab (gefunden wurden 12,00 pC. Kohlenstoff, 3,29 Wasserstoff, 19,64 Calcium; die berechneten Procentgehalte sind 12,12, 2,03, 20,20).

Freie Methyldithionsäure wurde in wässeriger Lösung erhalten durch Ausfällen des Baryts aus einer Lösung des Barytsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure. Die so erhaltene Flüssigkeit röthete Lackmus, schmeckte stark sauer, löste kohlensaures Silberoxyd langsam, zersetzte sich, auch wenn sehr verdünnt, bald unter Ausscheidung von Schwefel. Das durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in wässeriger Säure gebildete methyldithionsaure Silberoxyd zersetzte sich bei dem Eindampfen der Lösung und bei Einwirkung des Lichtes auf dieselbe. Auch das Kupfer- und das Nickelsalz, dargestellt durch Zersetzung des Barytsalzes mit den schwefelsauren Salzen der ersteren Metalle, zersetzen sich bei dem Eindampfen der Lösungen. Die ölige Flüssigkeit, welche bei der Destillation eines Gemenges von methyldithionsaurem Baryt mit ätherschwefelsaurem Kali unter gleichzeitiger Entwickelung einer reichlichen Menge schwefliger Säure überging, war auch nicht unzersetzter Methyldithionsäureäther.

Da das Zinkmethyl bei seiner Einwirkung auf schweflige Säure eine Säure $S_2C_2H_3O_3$ bildet, das Zinkäthyl hingegen

eine Säure $S_2C_4H_6O_5$, so wirft Hobson die Frage auf, ob die Verbindungen von Zink mit noch höheren Alkoholradicalen bei der Einwirkung auf schwefelige Säure in demselben Verhältnifs verschreitend schwefel- und sauerstoffreichere Säuren geben, das Zinkamyl z. B. die Säure $S_6C_{10}H_{11}O_{11}$. Er beabsichtigt, diese Frage durch die Anstellung weiterer Untersuchungen zu entscheiden.

Ueber die Chloride des Schwefels;

von *L. Carius.*

Die Untersuchungen über das Verhalten anorganischer Chloride haben, obwohl sie seit der Entdeckung der Chloride organischer Säureradicale durch Cahours so mannigfach und mit so grofsem Erfolge geführt sind, doch fast allein das Verhalten der Chloride des Phosphors mit gröfserer Genauigkeit und Ausführlichkeit kennen gelehrt. Der Grund liegt ohne Zweifel darin, dafs die Reactionen dieser Körper fast ohne Ausnahme sich in ihren Producten leichter verfolgen lassen, als dies bei anderen Chloriden und besonders bei denen des Schwefels stattfindet. Es schien mir indessen von Interesse, die Reactionen der letzteren mit Genauigkeit zu verfolgen, theils weil sie Chloride eines Elementes sind, welches der Repräsentant einer natürlichen Gruppe von Körpern ist, wie der Phosphor als Repräsentant einer anderen Gruppe dasteht; theils aber auch, um über die wahrscheinliche moleculare Constitution dieser beiden Chloride einen Schlufs zu gewinnen.

Diese Untersuchung mufste nothwendig damit begonnen werden, die Verbindungen des Chlors mit dem Schwefel in

reinem Zustande darzustellen, um dann die Eigenschaften derselben zu prüfen; denn die Untersuchungen, welche in dieser Richtung früher geführt wurden, haben zum Theil widersprechende Resultate gegeben, wie die folgenden Angaben zeigen mögen.

Nach den zuerst von Buchholz und H. Davy ausgeführten Analysen existiren zwei bestimmte Verbindungen von Chlor und Schwefel, von denen die erste nach der Analyse von Buchholz 47,4 pC. Schwefel enthält und der sogenannte Halbchlorschwefel ist, während die andere nach H. Davy's Analyse 39 pC. Schwefel enthält, welche Analyse durch Dumas später bestätigt wurde. H. Rose untersuchte diese Verbindungen darauf zu wiederholten Malen*); er erhielt die Verbindung von 47,6 pC. Schwefelgehalt, und bei langem Durchleiten von Chlorgas und nachheriger Destillation eine Verbindung von 32,5 pC. Schwefel, spricht sich indessen dahin aus, dafs letztere nicht als eine chemische Verbindung zu betrachten sei, obwohl ihre Zusammensetzung sehr nahe die Formel ClS verlangt. Dumas**) dagegen nimmt die Existenz dieser Verbindung an, die nach seinen Versuchen granatroth ist, den Siedepunkt 64° C. und die Dampfdichte 3,67 hat. In einer Abhandlung über das Verhalten der Schwefelmetalle in Chlorgas theilt H. Rose***) die Ansicht mit, die beiden Chlorschwefel seien nur Auflösungen von Schwefel in einer noch unbekannten Chlorverbindung, die in ihrer Zusammensetzung der schwefligen Säure entspräche. Darauf hat Millon†) noch eine andere Verbindung beschrieben, einen krystallisirten Einfach-Chlorschwefel, der

*) Pogg. Ann. XXI, 431 u. XXVII, 107.

**) Ann. de chim. et de phys. XLIX, 204.

***) Pogg. Ann. XLII, 517.

†) Journ. de pharm. VI, 413.

durch langes Hindurchleiten trockenen Chlorgases durch schon mit Chlor gesättigten Chlorschwefel entstehen soll. Dieselbe wurde später von Marchand *) ebenfalls dargestellt, und von ihm auch eine Bestimmung ihres Schwefelgehaltes ausgeführt, wobei 30,93 pC. Schwefel erhalten wurden, was fast genau der Zusammensetzung ClS entspricht; Marchand schliefst auch hieraus, dafs diese Verbindung der reine Einfach-Chlorschwefel sei, während die flüssige rothe Verbindung noch nicht genügend Chlor enthielte.

Ueber die Darstellung des Halbchlorschwefels bedarf es keiner weiteren Angabe, als dafs ich zu den später zu beschreibenden Versuchen ein bei 138 bis 139° C. rectificirtes Product benutzte. Der zu den Versuchen verwandte Einfach-Chlorschwefel wurde bereitet durch vollständige Sättigung solchen Halbchlorschwefels mit durch Schwefelsäure sorgfältigst getrocknetem Chlorgase bei einer Temperatur von 0° bis höchstens + 4° C.

Durch die oben citirten Untersuchungen von H. Rose und Marchand ist bekannt, dafs der zweite Chlorschwefel in flüssiger Form nicht von der Zusammensetzung ClS erhalten werden kann, indem die Flüssigkeit je nach der Temperatur, bei welcher man sie mit Chlor behandelt, mehr oder weniger von diesem aufnimmt, während durch Destillation der mit Chlor gesättigten Flüssigkeit ein viel weniger Chlor enthaltendes Product entsteht. Ich versuchte daher, den von Millon und Marchand beschriebenen krystallisirten Einfach-Chlorschwefel darzustellen, dessen feste Form ohne Zweifel gröfsere Gewähr für eine constante Zusammensetzung bieten würde. Da ich bei früheren Darstellungen des Chlorschwefels mehrfach beobachtet hatte, dafs bei nicht vollständigem Trocknen des Chlorgases, oder wenn die feuchte atmosphärische

*) Journ. f. pract. Chem. XXII, 507.

Luft zum Chlorschwefel zutreten konnte, Krystalle des von Millon*) beschriebenen Schwefeloxychlorids entstanden, so hielt ich für nöthig, hier ganz besondere Sorgfalt auf das Trocknen des Chlorgases zu verwenden, und das überschüssige Chlorgas durch ein Trockenrohr entweichen zu lassen.

Ich wandte zu dem Versuche etwa 200 Grm. schon bei + 1 bis 3° mit Chlor gesättigten Chlorschwefel an, der beim Herausnehmen aus der Kältemischung sofort unter Abgabe von Chlorgas zu kochen anfing. Die denselben enthaltende Flasche wurde während der ersten zwei Stunden mit gestofsenem Eise abgekühlt, und als sich nach Verlauf dieser Zeit, während von Anfang an mit Chlorschwefeldampf gemengtes Chlorgas entwich, keine Krystalle gebildet hatten, eine Eismischung von Kochsalz und Schnee angewandt, wodurch die Temperatur der Flüssigkeit während zwei Stunden auf — 8° bis — 14° C. erhalten wurde. Auch hierbei bildeten sich keinerlei Krystalle, und das entweichende Chlorgas gab mit Wasser geschüttelt einen bedeutenden Niederschlag von Schwefel, zum Beweise, dafs selbst bei dieser niederen Temperatur Chlorschwefel mit abdunstete.

Ich glaube, dafs es durch diesen mit aller Sorgfalt ausgeführten Versuch wohl als erwiesen zu betrachten ist, dafs

---

*) Ann. de chim. et de phys. [3] XXIX, 237. Millon führt im Eingange der Abhandlung an, er habe den von ihm früher dargestellten krystallisirten Einfach-Chlorschwefel nicht wieder erhalten können, wohl aber bildeten sich Krystalle von der neuen Substanz, sobald man das Chlor feucht anwende, und er glaube daher, die früher erhaltenen Krystalle seien ebenfalls das Oxychlorid gewesen, dem er die Formel $Cl_2S_2O_3$ giebt. Da aber Marchand sogar eine genau stimmende Analyse des krystallisirten Einfach-Chlorschwefels anführt, und die Existenz dieser Verbindung in den neuesten Auflagen von Berzelius' und Gmelin's Lehrbüchern noch angegeben wird, so stellte ich die obigen Versuche an, deren Resultate zur Bestätigung der Ansichten Millon's dienen.

die von Marchand für Einfach-Chlorschwefel gehaltene krystallisirte Substanz nichts ist, als die von Millon beschriebene Verbindung $Cl_2S_2O_3$, welche sich sehr reichlich bildete, als ich das Chlorgas nicht mehr durch Schwefelsäure getrocknet anwandte.

Es stimmen außerdem alle Eigenschaften des Oxychlorids mit den von Marchand für den krystallisirten Einfach-Chlorschwefel angegebenen überein; die Krystalle zersetzen sich mit Wasser heftig unter Bildung von Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, schwefliger und geringer Mengen unterschwefliger Säure und Absatz von etwas Schwefel*), und lösen sich beim Erwärmen mit Halbchlorschwefel auf, indem sie denselben dunkeler färben. Da Marchand bei der Analyse 30,9 pC. Schwefel fand, während die Formel $Cl_2S_2O_3$ nur 25,2 pC. Schwefel verlangt, so hat er sehr wahrscheinlich ein mit Chlorschwefel verunreinigtes Product untersucht.

Um keinen Weg zu versäumen, ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten, so versuchte ich nun, durch fractionirte Destillation hierzu zu gelangen, wie dieß schon durch die genannten früheren Beobachter geschehen war. Zu diesem Zweck wurden etwa 2 Pfund bei 0° mit Chlor gesättigten Chlorschwefels in einen langhalsigen Kolben gebracht, ein Destillationsrohr so aufgesetzt, daß die Kugel des Thermometers sich dicht**) unterhalb des Abflußrohrs für die Dämpfe befand, und die durch Eis abgekühlte Vorlage durch Anfügen eines Trockenrohres vor dem Zutritt von Feuchtigkeit geschützt. Die Flüssigkeit wurde in un-

*) Der Schwefel und die unterschweflige Säure rühren von den noch beigemengten kleinen Mengen Chlorschwefel her.

**) Die Kenntniß der großen Vorzüge, welche eine derartige Stellung des Thermometers bei der fractionirten Destillation hat, sowie des für diesen Zweck construirten Destillationsrohres c, Fig. 1, Taf. I, verdanke ich einer Mittheilung des Herrn H. Müller in London.

unterbrochenem gelindem Sieden erhalten. Im Anfange der Destillation entwickelte sich ein dunkel gefärbtes Gas, welches mit Wasser geschüttelt eine von Schwefel getrübte Lösung von Schwefelsäure, Chlorwasserstoff und freiem Chlorgas gab. Diese Gasentwickelung hört, wenn das Thermometer 20° zeigt, fast ganz auf, und es destillirt unter fortwährendem allmäligem Steigen des Siedepunktes eine braune Flüssigkeit. Nach den Versuchen von Marchand soll der Siedepunkt bei 78° C. constant bleiben und bei dieser Temperatur eine Flüssigkeit von 37,73 pC. Schwefelgehalt destilliren. Ich fand indessen, dafs, wenn nur die Destillation langsam genug betrieben wird, die Temperatur bei 78° nicht constant bleibt, sondern sich der Siedepunkt noch immer erhöht, bis die letzten Antheile constant bei 138 bis 139° sieden, und die immer heller werdende Farbe des Destillates nun in die dunkelgelbe des Halbchlorschwefels übergegangen ist.

Der zwischen 20 bis 30° übergegangene Theil des ersten Destillates entwickelte bei nochmaliger Destillation im Anfange wieder etwas Gas, welches längere Zeit mit Wasser geschüttelt unter Abscheidung von Schwefel eine Lösung gab, die schwach nach Chlor roch und Schwefelsäure enthielt. Das gleiche Resultat *) gab eine kleine Menge Flüssigkeit vom Siedepunkte 20 bis 30°, die ich durch wiederholtes Fractioniren aus dem bei 45 bis 70° und 70 bis 80° destillirten Antheile von dem ersten Versuche erhalten hatte.

Ganz ähnlich wie bei der Destillation verhält sich der rothe Chlorschwefel, wenn durch denselben bei einer allmälig erhöhten, aber stets unterhalb des Siedepunktes blei-

*) In allen diesen Fällen wurde das freie Chlor auch noch dadurch nachgewiesen, dafs in der filtrirten Flüssigkeit etwas Stärkelösung und Jodkalium eine starke blaue Färbung gab.

benden Temperatur ein langsamer Strom trockener Luft hindurchgeleitet wird. Ich stellte den Versuch in der Art an, dafs vermittelst eines Aspirators Luft, welche erst durch mehrere Trockenapparate streichen mufste, durch den in einem Kolben enthaltenen braunen Chlorschwefel geleitet wurde, während die Temperatur allmälig auf 100° erhöht wurde, der Chlorschwefel aber nie zum Kochen kam. Der braune Chlorschwefel verwandelte sich dabei schon nach einigen Stunden in eine gelbe Flüssigkeit, welche nun alle Eigenschaften des Halbchlorschwefels besafs.

Nach diesen Versuchen ist es wohl schon keinem Zweifel mehr unterworfen, dafs der sogenannte Einfach-Chlorschwefel sowohl, als auch der bei 78° destillirte Chlorschwefel Marchand's, Gemenge sind.

Ein Volumen flüssigen Halbchlorschwefels bedarf, um in eine Substanz von der Zusammensetzung ClS überzugehen, 278,27 Volumina Chlorgas; ein Verhältnifs, welches, wenn wir den Einfach-Chlorschwefel als durch blofse Absorption von Chlorgas entstanden denken, nicht auffallen kann, da noch gröfsere Absorptionscoëfficienten bekannt sind. In Dampfgestalt betrachtet würde ein Gemenge von 1 Vol. Halbchlorschwefeldampf = 4,6728 und 1 Vol. Chlorgas = 2,4543 2 Vol. Dampf von der Zusammensetzung ClS entsprechen, daher die Dichtigkeit eines solchen Gemenges = 3,5635 sein; eine Zahl, die mit der von Dumas beobachteten 3,67 genügend übereinstimmt, da die letztere für eine offenbar an Halbchlorschwefel reichere Substanz (ihr Siedepunkt war 64° C.) gilt. Nach allem diesem läfst sich indessen noch immer nicht mit Sicherheit schliefsen, dafs der sogenannte Einfach-Chlorschwefel in *flüssiger Form* ebenfalls ein Gemenge von Halbchlorschwefel und Chlorgas sei, denn er könnte eben so gut ein Gemenge von Halbchlorschwefel mit einer höheren Chlorverbindung des Schwefels sein, welche beim

Erwärmen in Chlorgas und Halbchlorschwefel zerfiele, und diese letztere Ansicht findet eine Bestätigung in dem Verhalten des braunen Chlorschwefels gegen Salze und Alkohole.

Die Untersuchung über das Verhalten des Chlorschwefels gegen andere Körper begann ich mit einer Wiederholung der von Heintz*) angestellten Versuche über Einwirkung des braunen Chlorschwefels auf essigsaure und benzoësaure Salze. Heintz schliefst aus seinen Versuchen, dafs bei Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel auf essigsaure Salze die Zerlegung stets nach folgender Gleichung stattfinde:

$4(C_4H_3O_3+NaO), 3(ClS) = ClNa, SO_2+NaO, 2S, 4(C_4H_3O_3)$,

während er noch die Bildung kleiner Mengen einer schwefelhaltigen Flüssigkeit beobachtete, die er für Schwefelacetyl hält. Ich ging bei meinen Versuchen von der Ansicht aus, die Chlorschwefel stehen beide in naher Beziehung zur schwefligen Säure; da dieselben nämlich beim Zusammenbringen mit Wasser fast nur unterschweflige Säure und Chlorwasserstoff neben ausgeschiedenem Schwefel geben, so hielt ich für möglich, sie seien als Lösungen von Schwefel in dem noch unbekannten, der schwefligen Säure entsprechenden Chlorschwefel zu betrachten. [Aehnliche Ansichten theilte schon H. Rose mit**).] Wäre diese Ansicht richtig, so wäre es wahrscheinlich, dafs bei der Umlegung der Chlorschwefel mit essigsauren Salzen entweder Chloracetyl oder wasserfreie Essigsäure neben schwefliger Säure oder dem derselben entsprechenden Oxychlorid und Chlormetall entstehe.

Einen ersten Versuch stellte ich in der Art an, dafs in einem langhalsigen Kolben 3 Theile Chlorschwefel mit 2 Theilen geschmolzenem und noch warm fein geriebenem essig-

*) Pogg. Ann. XCVIII, 458.

**) Daselbst XLII, 517.

saurem Natron in sehr kleinen Portionen versetzt, ein Destillationsrohr angefügt, welches am Ende mit einem Trockenrohr verbunden war, und nun der Apparat sich selbst überlassen wurde. Die am anderen Tage ausgeführte Destillation lieferte eine gelbe Flüssigkeit, die sich als ein Gemenge von Halbchlorschwefel und wasserfreier Essigsäure zu erkennen gab, welche wegen ihres so nahe liegenden Siedepunktes nur schwierig getrennt werden können. Da indessen die sämmtliche Flüssigkeit bei 120 bis 140° destillirte, so glaube ich annehmen zu dürfen, dafs weder Chloracetyl noch eine andere Substanz beigemengt war. Der Rückstand im Destillationsgefäfs bestand aus schwefelsaurem Natron und Chlornatrium.

Es gab also dieser Versuch mit essigsaurem Natron dasselbe Resultat, wie schon Heintz es erhalten hatte, nur erhielt ich nicht die schwefelhaltige Substanz, was indessen im Folgenden seine Erklärung findet; eben so fand ich das gleiche Resultat wie Heintz, als ich braunen Chlorschwefel auf wasserfreies benzoësaures Natron einwirken liefs. Es bildete sich Chlorbenzoyl*), Halbchlorschwefel, schwefelsaures Natron und Chlornatrium. Das so erhaltene Chlorbenzoyl ist indessen selbst nach wiederholtem Rectificiren schwach gelblich gefärbt, welche gelbe Farbe wahrscheinlich von der Beimengung einer geringen Menge einer schwefelhaltigen organischen Substanz herrührt, da die Flüssigkeit mit Wasser geschüttelt, bis der Geruch nach Chlorbenzoyl verschwunden ist, schwach nach Schwefelwasserstoff riecht und Bleipapier schwach bräunt. Die Menge dieser Substanz kann indessen nur sehr klein sein, denn es ist mir bis jetzt

*) Heintz hat das Chlorbenzoyl nur durch den Geruch erkannt und nicht weiter abgeschieden, sondern statt dessen wasserfreie Benzoësäure dargestellt.

nicht gelungen, dieselbe zu isoliren; ich hoffe auf anderem Wege hierzu zu gelangen, und vermuthe, dafs dieselbe Schwefelbenzoyl $C_{28}H_{10}O_4S_2$ ist.

Ich untersuchte nun die Einwirkung des Halbchlorschwefels auf benzoësaures Natron. Die Versuche wurden in ganz ähnlicher Weise unter Anwendung von 2 Theilen Halbchlorschwefel auf 1 Theil benzoësaures Natron angestellt, und besonders darauf gesehen, dafs die Temperatur, welche im Anfange beträchtlich steigt, möglich niedrig blieb. Die Resultate waren im Wesentlichen dieselben, wie bei der Anwendung des Einfach-Chlorschwefels; es bildeten sich Chlorbenzoyl, Chlornatrium und schwefelsaures Natron, während zugleich Schwefel ausgeschieden wird, und das erhaltene Chlorbenzoyl hat auch hier wieder, und zwar in weit höherem Grade als bei dem Versuche mit Einfach-Chlorschwefel, die Eigenschaft, mit Wasser geschüttelt Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Sehr bemerkenswerth schien mir bei diesem letzten Versuch, dafs die Menge des schwefelsauren Natrons geringer war, und ich versuchte daher die Bildung desselben ganz zu vermeiden, indem ich die Reaction noch mehr verlangsamte. Zu diesem Zweck mischte ich den Halbchlorschwefel mit seinem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff, gegen welche Substanz beide Chlorschwefel sich ganz indifferent verhalten, und fügte zu dieser gemengten Flüssigkeit das benzoësaure Natron in kleinen Mengen ein, während das Gefäfs in Eis stand. Der Kolben wurde wie bei den früheren Versuchen mit dem Destillationsrohr verbunden, und nach zweitägiger Digestion sein Inhalt der fractionirten Destillation unterworfen. Im Beginn der Destillation entwickelte sich ein Gas, welches durch seinen Geruch und die Entfärbung von feuchtem Jodstärkepapier als schweflige Säure erkannt wurde. Es destillirte darauf der Schwefelkohlenstoff, dann bei 139° Halbchlorschwefel, und bei weiterem

jetzt allmähligem Steigen des Siedepunktes eine gelbe Flüssigkeit, deren gröfster Theil bei 196° überging. Es gelang nicht, durch Fractioniren ein Product aufser den genannten Körpern von constantem Siedepunkte zu isoliren, das zuletzt destillirte Chlorbenzoyl zeigte indessen die Schwefelwasserstoffentwickelung beim Zersetzen mit warmem Wasser weit deutlicher, als das früher erhaltene. Der Rückstand in der Retorte bestand fast ganz aus Chlornatrium und Schwefel, aber immer noch mit schwefelsaurem Natron gemengt.

Durch diesen Versuch wird deutlich genug bewiesen, dafs die Bildung des schwefelsauren Salzes eine secundäre Reaction ist, herbeigeführt wahrscheinlich durch die Heftigkeit der Einwirkung des Halbchlorschwefels. Da die Einwirkung des Halbchlorschwefels auf Benzoësäurehydrat weit weniger energisch ist, so hoffte ich durch Untersuchung derselben noch besser darüber entscheiden zu können. Vollkommen trockenes und reines Benzoësäurehydrat wird bei gewöhnlicher Temperatur von Halbchlorschwefel gar nicht angegriffen, beim Erwärmen auf etwa 20 bis 30° löst es sich darin auf, und krystallisirt beim Erkalten scheinbar ganz unverändert wieder aus. Erwärmt man noch etwas stärker, so entsteht eine rasche Gasentwickelung; das entwickelte Gas ist farblos, raucht an der Luft, wird vom Wasser sehr leicht absorbirt, und die erhaltene Lösung giebt durch die Reaction mit salpetersaurem Silber die Gegenwart von Chlorwasserstoff, durch den Geruch, die Entfärbung von Jodlösung, und die Fällung von schwefelsaurem Baryt aus der mit Jodlösung versetzten Flüssigkeit die Gegenwart der schwefligen Säure zu erkennen. Die Gasentwickelung hört endlich auf, und bei weiterem Erwärmen destillirt dann zuerst der überschüssig angewandte Chlorschwefel und darauf bei 196° das Chlorbenzoyl, wieder von der gelben Farbe, und bei der

mehrfach erwähnten Probe noch mehr als beim vorigen Versuch Schwefelwasserstoff entwickelnd.

Ganz ähnlich wie der Halbchlorschwefel verhält sich gegen Benzoësäurehydrat auch der Einfach-Chlorschwefel, aber die Reaction ist weit energischer und tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Sorgt man dabei, dafs die Mischung sich nicht zu sehr erwärmt, so hört die Reaction auf, sobald die rothe Farbe des Einfach-Chlorschwefels in die gelbe des Halbchlorschwefels übergegangen ist, und fängt erst beim Erwärmen wieder an. Dieser Umstand scheint darauf zu deuten, dafs der Einfach-Chlorschwefel zuerst in Halbchlorschwefel und den der schwefligen Säure entsprechenden Chlorschwefel gespalten wird, vielleicht nach der Gleichung:

$$(Cl_2S_2)_3 = Cl_4S_2 + Cl_2S_4,$$

wobei Cl_4S_2 etwa nach der Gleichung:

$$Cl_4S_2 + \left(O_2 \begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right)_2 = \left(\frac{ClC_{14}H_5O_2}{ClH}\right)_2 + O_4S_2$$

auf die Benzoësäure einwirkte. Ob diese Reaction wirklich stattfindet, würde sich entscheiden lassen, wenn man die Producte derselben trennen könnte, ohne dafs der entstandene Halbchlorschwefel eine weitere Einwirkung hervorbrächte. Diefs gelingt indessen nicht, da die Trennung wegen der gleichen Löslichkeit der Producte in Schwefelkohlenstoff oder Benzol nur durch Fractioniren möglich ist. Es schien mir möglich, auch noch auf die Weise zur Entscheidung dieser Frage zu gelangen, dafs man das Verhältnifs des Chlorschwefels zur Benzoësäure so vermehrte, dafs diese letztere nur zur Zerlegung des der schwefligen Säure entsprechenden Chlorschwefels ausreicht, den man sich im sogenannten Einfach-Chlorschwefel vorhanden denken kann. Dann müfste auf 3 (Cl_2S_2) = 31 Theile nur 1 Mol. Benzoësäurehydrat = 12,2 Theile angewandt werden. Ich stellte den Versuch an, indem ich nur etwas mehr als halb so viel

Benzoësäure in den mit seinem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff gemischten und kalt gehaltenen Chlorschwefel eintrug. Die rothe Farbe verschwand hier nach längerem Stehen nicht vollständig, die Flüssigkeit wurde am anderen Tage fractionirt, und dabei Chlorbenzoyl erhalten, welches nach nochmaliger Destillation fast ganz farblos war, und mit warmem Wasser geschüttelt keine wahrnehmbare Menge Schwefelwasserstoff bildete. Jedenfalls ist also hiernach die Entstehung der schwefelhaltigen Verbindung, welche das Chlorbenzoyl bei den anderen Versuchen beigemengt enthielt, ein Product der Einwirkung des Halbchlorschwefels auf Benzoësäurehydrat oder benzoësaure Salze. Die völlige Reinheit des erhaltenen Chlorbenzoyls habe ich auch durch eine Analyse constatirt, ausgeführt durch Verbrennen mit Kupferoxyd bei vorgelegtem metallischem Kupfer, welches vorher im Luftstrom oberflächlich oxydirt und in Wasserstoffgas wieder reducirt war. Die Resultate dieser Analyse sind folgende:

Angewandt	0,3475 Grm.	
Erhaltene Kohlensäure .	0,7606 „	
„ Wasser . . .	0,1157 „	
	gefunden	berechnet
Kohlenstoff . .	59,69	59,79
Wasserstoff . .	3,70	3,56

Das Chlorbenzoyl war also vollkommen rein.

Da ohne Zweifel auch das Auftreten der schwefligen Säure nur Folge einer secundären Reaction ist, so war es möglich, dafs sich neben dieser auch noch das derselben entsprechende Oxychlorid gebildet haben könnte. Schiff*) giebt an, diesen Körper, den er Chlorthionyl nennt, mit nur wenig Phosphoroxychlorid gemengt vom Siedepunkte 82° C.

*) Diese Annalen CII, 111.

erhalten zu haben. Ich versuchte daher, aus dem bei der ersten Destillation zwischen 50 und 100° übergegangenen Theile durch wiederholtes Fractioniren dieses Oxychlorid zu gewinnen; indessen die Quantität dieser Flüssigkeit war nicht grofs und vorauszusehen, dafs eine Trennung durch Destillation sehr schwierig sein würde, da die Flüssigkeit zum gröfsten Theil aus braunem Chlorschwefel bestand, dessen Siedepunkt gerade bei allmäliger Destillation meinen Versuchen zufolge fortwährend bis 139° steigt. Trotz dieser Schwierigkeit hielt ich es der Mühe werth, die zuletzt bei 78 bis 83° destillirte kleine Menge Flüssigkeit näher zu untersuchen. Sie war durch Chlorschwefel, aus dem sie ohne Zweifel zum gröfsten Theil bestand, dunkel gefärbt, rauchte an der Luft, und erhitzte sich mit Wasser, worin sie in Gestalt schwerer Tropfen zuerst untersank, während sich unter Abscheidung von Schwefel ziemlich bedeutende Mengen schwefliger Säure entwickelten, so dafs man dieselbe sofort deutlich riechen konnte, was bei reinem Chlorschwefel bekanntlich nicht der Fall ist. Hierdurch in der Vermuthung bestärkt, die Flüssigkeit enthalte Chlorthionyl, stellte ich eine Analyse damit an. Die Substanz wurde in einem zugeschmolzenen Glaskügelchen abgewogen, und mit einem Gemenge von vollkommen von Chlor und Schwefelsäure freiem kohlensaurem Natron und Quecksilberoxyd verbrannt, in der in Wasser gelösten filtrirten Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salpetersäure zunächst das Chlor durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd, und darauf nach Entfernung des überschüssigen Silbers die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum bestimmt. Die Resultate dieser Analyse sind folgende:

Angewandt		0,2456 Grm.
Erhaltenes	Chlorsilber . . .	0,5848 „
„	metallisches Silber .	0,0052 „
„	schwefelsaurer Baryt	0,6585 „

Daraus folgt, wenn man den Verlust als Sauerstoff berechnet, und annimmt, der so gefundene Sauerstoff sei in Form von Chlorthionyl in der Substanz enthalten gewesen, dafs dieser Gehalt 26,33 pC. betrug, während der Ueberschufs von Chlor und Schwefel 74,67 pC. Chlorschwefel entspricht, der sehr nahe die Zusammensetzung haben würde, wie sie von Marchand für den bei 78° destillirten Chlorschwefel gefunden wurde; die folgenden Zahlen mögen Diefs veranschaulichen:

	Gefunden		
Chlor . .	59,64	15,71	
Schwefel .	36,82	7,08	= 26,33 pC. Chlorthionyl.
Sauerstoff	3,54	3,54	
	100,00		

Chlor . . .	43,93	= 73,67 pC. Chlorschwefel.
Schwefel .	29,74	
	100,00	

Ein letzter Versuch wurde mit schwefelsauren Salzen angestellt. Ich hoffte hier eher zu einem bestimmten Resultate gelangen zu können, da die Einwirkung der beiden Chlorschwefel erst in höherer Temperatur stattfindet. Ich wandte schwach geglühtes schwefelsaures Kali oder schwefelsaures Bleioxyd an, von denen das letztere Salz den Vorzug verdient, da es bei weitem leichter, von Einfach-Chlorschwefel schon wenig über 100° zerlegt wird, als das schwefelsaure Kali, bei dem man bis zur vollständigen Zerlegung mehrere Stunden lang auf 150 bis 160° erhitzen mufs. Auch hier ist die Einwirkung des Halbchlorschwefels viel langsamer, so dafs man selbst unter Anwendung von schwefelsaurem Bleioxyd stundenlang auf 150° erhitzen mufs. Die Untersuchung der Producte dieser Reactionen ist eine sehr beschwerliche, da bei denselben eine grofse Menge schwefliger Säure gebildet wird. Man findet nur wenige Glasröhren, welche der aufserordentlichen Tension der auf

150 bis 160° erhitzten flüssigen schwefligen Säure widerstehen können. Durch diesen Uebelstand ist man genöthigt, ziemlich enge dickwandige Kaliglasröhren anzuwenden, so dafs man höchstens 10 bis 15 Grm. Mischung in einer Röhre erhitzen kann; es versteht sich von selbst, dafs die Röhre zu einer Capillarröhre mit sehr dicken Wänden ausgezogen werden mufs, damit die schweflige Säure beim Oeffnen der Röhre nicht den ganzen Inhalt derselben mit wegschleudert. Ich habe gefunden, dafs die Gefahr der Zertrümmerung des Apparates bei weitem nicht so grofs ist, wenn man einen grofsen Ueberschufs von Chlorschwefel anwendet. Der Grund dieser Thatsache scheint mir in der grofsen Absorptionsfähigkeit des Chlorschwefels für schweflige Säure zu liegen, und es scheint mir dieser Umstand auch bei anderen Versuchen Beachtung zu verdienen, wo ein Gas bei höherem Druck oder eine Flüssigkeit von niederem Siedepunkt in verschlossenen Gefäfsen einer höheren Temperatur ausgesetzt wird.

Die Ausführung der Versuche mit braunem Chlorschwefel geschah so, dafs ein grofser Ueberschufs von Chlorschwefel angewandt und die Röhren im Luftbade auf 160° erhitzt wurden. Nach Beendigung des Versuches stellte ich die Röhren in eine Kältemischung, brach die Spitze ab, und liefs die schweflige Säure bei möglichst niederer Temperatur abkochen, worauf die noch rückständige röthliche Flüssigkeit abdestillirt wurde. Das in der Röhre Rückständige erwies sich als Chlormetall, gewöhnlich noch gemengt mit kleinen Mengen von schwefelsaurem Salz, welches der Zerlegung entgangen war. Die Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen lieferte ein Destillat, welches von rother Farbe unter 100° übergieng, und ein zweites, welches sich durch seine Farbe, sein Verhalten gegen Wasser, und seinen bei 139° liegenden Siedepunkt als Halbchlorschwefel

enswies. Der unter 100° übergehende Antheil des Destillates nochmals fractionirt, gab eine kleine Menge einer bei 70 Bis 76° destillirenden Flüssigkeit, von immer noch röthlicher Farbe, welche in Wasser zuerst untersinkend, sich damit unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Chlorwasserstoff und Schwefelsäure zerlegte; zugleich enthielt das mit der Flüssigkeit geschüttelte Wasser kleine Mengen von unterschwefliger Säure, indem beim Erwärmen oder längerem Stehen daraus Schwefel abgeschieden wurde und sich durch den Geruch schweflige Säure erkennen liefs. Hiernach verhielt sich die Flüssigkeit also wie ein Gemenge von Chlorsulfuryl, dessen Entstehung von vornherein zu vermuthen war, und Chlorschwefel, welche Zusammensetzung ich durch die Analyse zu bestätigen suchte. Die Analyse wurde in ganz ähnlicher Weise durch Verbrennung mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron ausgeführt, wie die oben angeführte Analyse des Gemenges von Chlorthionyl und Chlorschwefel; die erhaltenen Resultate sind folgende:

Angewandt	0,2865 Grm.
Erhaltenes Chlorsilber	0,6258 „
„ met. Silber	0,0042 „
Erhaltener schwefelsaurer Baryt .	0,5908 „

Setzt man voraus, der Verlust sei Sauerstoff und letzterer sämmtlich in Form von Chlorsulfuryl in der Substanz vorhanden gewesen, so würde sie bestehen aus einem Gemenge von 72,56 pC. Chlorsulfuryl*) mit 27,44 pC. Chlor-

*) Als die zweckmäfsigste Darstellungsweise von reinem Chlorsulfuryl habe ich die gefunden, ein inniges Gemenge von Phosphorsuperchlorid und schwefelsaurem Bleioxyd in einem langhalsigen, mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen Kolben einige Stunden bei 100° zu erhalten, und dann zu destilliren. Man wendet dabei zweckmäfsig einen kleinen Ueberschufs von schwefelsaurem Salz an; es bildet sich dann durch Einwirkung des Phosphoroxychlorides phosphorsaures Salz und Chlorsulfuryl.

schwefel, fast genau von der Zusammensetzung wie die Verbindung von Marchand. Die folgende Zusammenstellung mag dieſs verdeutlichen:

	Gefunden		
Chlor . .	54,48	38,16	72,56 pC. Chlorsulfuryl
Schwefel .	28,32	17,20	
Sauerstoff	17,20	17,20	
	100,00		
Chlor . .		16,32	27,44 pC. Chlorschwefel.
Schwefel .		11,12	
		100,00	

Wann bei dem oben beschriebenen Versuche zugleich Chlorthionyl gebildet wäre, so müſste dieses hauptsächlich in dem bei etwa 80° destillirenden Antheile der Flüssigkeit enthalten gewesen sein; derselbe gab jedoch beim Schütteln mit *kaltem* Wasser nur wenig schweflige Säure, woraus ich schlieſse, daſs höchstens sehr kleine Mengen von Chlorthionyl gebildet waren.

Die Entstehung des Chlorsulfuryls läſst sich besser beobachten bei Anwendung des Halbchlorschwefels, da der Siedepunkt desselben hoch genug liegt, um eine vollständige Trennung des bei 73° siedenden Chlorsulfuryls vornehmen zu können. Ich stellte den Versuch mit schwefelsaurem Bleioxyd an, welches mit einem Ueberschuſs von Halbchlorschwefel in Röhren eingeschmolzen auf 150 bis 160° erhitzt wurde. Beim Oeffnen der Röhren entwichen Ströme von schwefliger Säure; aus dem Rückstande wurde eine gelbe Flüssigkeit abdestillirt, während der dabei bleibende Rückstand aus Chlorblei gemengt mit Schwefel und etwas unzersetztem schwefelsaurem Bleioxyd bestand. Die erhaltene gelbe Flüssigkeit nochmals fractionirt gab eine kleine Menge einer bei 70 bis 75° siedenden Flüssigkeit, deren Verhalten sie als Chlorsulfuryl erkennen lieſs. Zur Bestätigung, daſs wirklich diese Substanz im reinen Zustande vorliege, führte

ich eine Analyse aus, indem eine kleine Menge der Flüssigkeit in einem zugeschmolzenen Glaskügelchen gewogen und das letztere in einer etwa $^1/_2$ Liter Wasser fassenden Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel mit destillirtem Wasser bis zur Zertrümmerung der Glaskugel und vollständigen Auflösung der Flüssigkeit geschüttelt wurde. Die erhaltene Flüssigkeit von den feinen Glassplittern abfiltrirt, gab bei der Fällung des Chlors als Chlorsilber und, nach Entfernung des überschüssigen Silbers, der Schwefelsäure durch Chlorbaryum folgende Resultate:

Angewandt	0,3155 Grm.
Erhaltenes Chlorsilber	0,6705 „
„ metallisches Silber . . .	0,0038 „
Erhaltener schwefelsaurer Baryt .	0,5425 „

Daraus folgt die Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $Cl_2S_2O_4$
Chlor	52,93	52,59
Schwefel	23,62	23,70
Sauerstoff	—	23,70
		100,00.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dafs der sogenannte Einfach-Chlorschwefel bei Einwirkung auf Salze stets unter Bildung von Halbchlorschwefel zerfällt, und dafs die Einwirkung aufhört, sobald nur noch letztere Verbindung vorhanden ist, wenn nicht die Temperaturgrenze überschritten wurde, über der auch der Halbchlorschwefel in Umsetzung eintritt. Ich erwähnte oben, man könne den Einfach-Chlorschwefel als durch blofse Absorption von Chlorgas in Halbchlorschwefel entstanden denken; wenn diefs wirklich der Fall wäre, so würde bei der Einwirkung desselben auf Salze oder die sogenannten Säurehydrate wahrscheinlich eine Spaltung desselben stattfinden und das freie Chlor und der Halbchlorschwefel gesondert einwirken. Die Producte der

Einwirkung der beiden Chlorschwefel waren besonders darin verschieden, dafs bei der des Halbchlorschwefels stets geringe Mengen schwefelhaltiger Körper auftraten und Schwefel abgeschieden wurde. Man könnte nun diese Verschiedenheit durch die Annahme erklären, der Einfach-Chlorschwefel zerfalle in Halbchlorschwefel und Chlorgas, und während ersterer mit dem angewandten Salz oder Säurehydrat in Umsetzung trete, bilde das Chlorgas mit dem bei dieser letzten Reaction abgeschiedenen Schwefel wieder Halbchlorschwefel und zerstöre zugleich die schwefelhaltige organische Verbindung. Diese Annahme scheint mir aber defshalb nicht zulässig zu sein, weil der Halbchlorschwefel weit weniger energisch einwirkt, als der Einfach-Chlorschwefel, während man doch auch erwarten sollte, dafs bei der so raschen Gasentwickelung, die bei Einwirkung letzterer Substanz auf Benzoësäure stattfindet, nicht unbedeutende Mengen Chlorgas mit fortgeführt würden, die sich dann dadurch zu erkennen geben müfsten, dafs das mit dem Gase geschüttelte Wasser Schwefelsäure enthielte, was in *keinem* Falle stattfand. Wenn diese Thatsachen nun auch gegen die eben erwähnte Annahme sprechen, so wird dadurch doch auch noch keineswegs erwiesen, dafs der Einfach-Chlorschwefel in flüssiger Form den der schwefligen Säure entsprechenden Chlorschwefel enthalte, obgleich sich unter letzterer Annahme alle mitgetheilten Resultate befriedigend erklären. Würde bei der beschriebenen Reaction Chlorgas abgeschieden, so könnte dasselbe aufser zur Erzeugung von Halbchlorschwefel auch noch zur Bildung von Substitutionsproducten des Chlors verwandt werden; wenn nun auch hiergegen die vollständige Reinheit des mit überschüssigem braunem Chlorschwefel erhaltenen Chlorbenzoyls, sowie der von Heintz erhaltenen wasserfreien Benzoësäure spricht, so ist sie doch kein Beweis gegen das Auftreten von freiem Chlor. Wohl aber glaube ich einen solchen darin sehen zu

dürfen, wenn bei der Einwirkung des braunen Chlorschwefels auf solche Körper, die sehr leicht Substitutionsproducte des Chlors geben, diese Körper nicht auftreten. Dies veranlafste mich, die Einwirkung des braunen Chlorschwefels auf Alkohol näher zu prüfen, deren Resultate ich hier noch mittheile.

Aus den Versuchen von Ebelmen und Bouquet*) ist bekannt, dafs bei Einwirkung von Alkohol auf Chlorschwefel schwefligsaures Aethyl gebildet wird, nach ihrer Angabe unter Entwickelung grofser Mengen von Salzsäure und Abscheidung von Schwefel. Da die Einwirkung unter gewöhnlichen Umständen bei Anwendung von braunem Chlorschwefel äufserst heftig ist, so mufste es zunächst meine Aufgabe sein, die Reaction so zu mäfsigen, dafs keine Erhitzung mehr stattfinden konnte, um die Entstehung secundärer Producte möglichst zu vermeiden. Nach einigen vorläufigen Versuchen fand ich für diesen und ähnliche Zwecke eine Vorrichtung für so vortheilhaft, dafs ich dieselbe hier kurz beschreiben will und eine Zeichnung davon (Fig. 1 auf Taf. I) gegeben habe.

Zur Aufnahme des Chlorschwefels diente ein langhalsiger Kolben *a* Fig. 1, Taf. I; auf denselben ist ein Destillationsrohr *c* aufgesetzt und mit einem Kühlapparate verbunden, welcher am anderen Ende mit einem in einer Kältemischung stehenden U Rohr verbunden wurde, an dessen zweite Mündung ein Trockenrohr angefügt war. Auf das Destillationsrohr *c* wird das Gefäfs *b*, welches zur Aufnahme des Alkohols bestimmt war, gesetzt; dasselbe besteht aus einem weiten Glasrohr, an welches eine längere Abflufsröhre mit einer capillaren Spitze versehen angelöthet ist; am oberen Ende ist

*) Ann. de chim. et de phys. [3] XVII, 66.

das Gefäfs ebenfalls verengt und trägt ein mit einer Klemmschraube versehenes Caoutchouc. Durch Oeffnen und Schliefsen der Klemmschraube kann man die in dem Gefäfs *b* enthaltene Flüssigkeit nach Belieben zutropfen oder in feinem Strahl zufliefsen lassen, während der Zutritt von Feuchtigkeit vollkommen abgehalten wird, und der Beobachter vor etwa sich entwickelnden Dämpfen geschützt ist.

Um sicherer alle Producte der Reaction untersuchen zu können, stellte ich diese Versuche in etwas grofsem Mafsstabe an, und versuchte zugleich die Mengenverhältnisse der gebildeten Producte so viel als möglich zu controliren. Der zu den Versuchen benutzte Alkohol wurde bereitet, indem der käufliche sogenannte absolute Alkohol zweimal über Aetzkalk rectificirt und dann kalt einige Tage mit entwässertem Blutlaugensalz stehen gelassen und durch Absetzen geklärt wurde; der Chlorschwefel war bei + 6 bis 8° mit Chlorgas vollkommen gesättigt. Wenn dieser Chlorschwefel wirklich die Zusammensetzung ClS hätte, und bei der Einwirkung desselben auf Alkohol gerade auf in die der schefligen Säure entsprechende Verbindung und in Halbchlorschwefel zerfiele und hierbei zunächst nur der der schefligen Säure entsprechende Chlorschwefel einwirkte, indem Chlorwasserstoff, Chloräthyl und Chlorthionyl erzeugt würden, so müfsten 309 Grm. Chlorschwefel auf 46 Grm. Alkohol angewandt werden, wobei 135 Grm. Halbchlorschwefel zurückbleiben müfsten. Ich wandte das Doppelte dieser Mengenverhältnisse an, liefs den Alkohol langsam, tropfenweise zu dem öfters bewegten Chlorschwefel hinzutreten, der durch eine Kältemischung abgekühlt wurde, und erhielt so eine vollkommen klare röthlichgelbe Flüssigkeit. Während der Mischung entwichen Ströme von Salzsäure, der auch noch schweflige Säure beigemengt war, wie sich leicht durch den Geruch und die Entfärbung von Jodstärkepapier nach-

weisen liefs; mit dem Gase geschütteltes Wasser enthielt *keine Schwefelsäure.*

Der Kolben wurde aus der Kältemischung herausgenommen und an die Stelle des Alkoholgefäfses ein Thermometer eingesenkt, so dafs die Kugel desselben etwas unterhalb der Mündung des Destillationsrohres sich befand. Bei der allmäligen Erwärmung der Flüssigkeit, die bald durch eine kleine Gasflamme unterstützt wurde, begann die Entwickelung von Chlorwasserstoffgas aufs Neue, und ich fuhr daher mit der Erwärmung fort, bis dieselbe fast ganz aufhörte und das Thermometer im Halse des Kolbens 20° zeigte. Die Flüssigkeit war jetzt hellgelb geworden und wurde der fractionirten Destillation unterworfen, indem einfach das Destillationsrohr *c* umgekehrt auf den Kolben gesetzt wurde, so dafs der Destillationsapparat jetzt abwärts anstatt aufwärts gerichtet war. Das Thermometer stieg beständig bis 139°, bei welcher Temperatur Halbchlorschwefel überdestillirte unter Zurücklassung von etwas Schwefel. Durch wiederholtes Fractioniren liefs sich aus dem unter 100° übergegangenen Destillate noch eine nicht unbedeutende Menge Halbchlorschwefel abtrennen, und es wurden aufserdem zwei Flüssigkeiten, die eine von bis zu 50°, die andere von 50 bis 110° aufgefangen. Beide Flüssigkeiten waren hellgelb gefärbt, sehr dünnflüssig, und besonders die von höherem Siedepunkt rauchte an der Luft. Diese letztere sank in kaltem Wasser zuerst in Tropfen unter, mischte sich dann damit unter starker Erwärmung, Abscheidung von Schwefel und Bildung von schwefliger und Chlorwasserstoffsäure; sie wurde nochmals fractionirt und nur das zwischen 79 und 85° Uebergehende aufgefangen. Die kleine Menge des noch immer gelben Destillates benutzte ich zur Anstellung einer Analyse durch Verbrennung mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron, deren Resultate folgende sind :

Angewandt	0,3476 Grm.
Erhaltenes Chlorsilber . . .	0,7695 „
„ metallisches Silber	0,2066 „
Erhaltener schwefels. Baryt	0,2975 „

Nimmt man an, der Sauerstoff sei in Form von Chorthionyl in der Flüssigkeit vorhanden gewesen, so enthält diese 39,49 pC. von dem Oxychlorid, und einen Ueberschufs von Chlor und Schwefel, die sehr genau 60,51 Halbchlorschwefel entsprechen:

	Gefunden		
Chlor	55,35	23,56	39,49 pC. Chlorthionyl.
Schwefel	39,34	10,62	
Sauerstoff	5,31	5,31	
	100,00		
Chlor		31,79	Halbchlorschwefel.
Schwefel		28,72	
		100,00	

Die bis zu 50° überdestillirte Flüssigkeit sank in Wasser ebenfalls zuerst in Tropfen unter, beim Schütteln bildeten sich Chlorwasserstoff, schweflige und unterschweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel, während gleichzeitig fast das gleiche Volum der angewandten zu einer farblosen sehr flüchtigen Flüssigkeit von ätherischem Geruch auf dem Wasser schwimmend zurückblieb. Ich hielt sie für Chloräthyl, gemengt mit Chlorschwefel und Chlorthionyl, behandelte sie daher mit kalter Kalkmilch, und destillirte bei höchstens 30° aus dem Wasserbade ab. Die erhaltene farblose Flüssigkeit wurde über Chlorcalcium rectificirt und so etwa 50 Grm. einer Flüssigkeit erhalten, die sich durch ihren Siedepunkt, ihren Geruch und die Färbung der Flamme als reines Chloräthyl zu erkennen gab. Die Ausbeute an Chloräthyl ist also so bedeutend, dafs man die beschriebene Reaction zur Dar-

stellung desselben benutzen könnte, wenn nicht ein so umständlicher Apparat und so vielfache Reinigung dazu erforderlich wären. Alle noch vorhandenen Flüssigkeiten mit Ausnahme des Halbchlorschwefels wurden unter Vermeidung von starker Erwärmung mit Kalkmilch versetzt und darauf ein Theil der Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat war geruchlos und reines Wasser, es hatten sich also wahrscheinlich gar keine Producte der Einwirkung von freiem Chlor auf Alkohol oder Chloräthyl gebildet. Die ganze Menge des erhaltenen Halbchlorschwefels betrug nahezu 200 Grm., während, wenn bei der Sammlung desselben aller Verlust vermieden wäre, und die Reaction allein in der erwähnten Weise stattgefunden hätte, 270 Grm. Halbchlorschwefel erhalten worden sein müfsten; das Auftreten von schwefliger Säure und der im Rückstand bleibende Schwefel beweisen aber zu deutlich, dafs noch eine secundäre Reaction stattfand, was auch schon daraus hervorgeht, dafs die Menge des erhaltenen Chlorthionyls so sehr klein war.

Es bleibt mir nun noch übrig, auch die Resultate der mit Alkohol und Halbchlorschwefel angestellten Versuche zu beschreiben. Bei zwei Versuchen, welche in dieser Richtung in kleinerem Mafsstabe angestellt wurden, hatte ich gefunden, dafs Halbchlorschwefel auf absoluten Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls stark, aber doch bei weitem nicht so heftig einwirkt, als der braune Chlorschwefel; dafs man ferner, wenn alle Erwärmung vermieden wird, bis zu einem gewissen Punkte Alkohol zu dem Halbchlorschwefel hinzusetzen kann, ohne dafs eine Trübung der Flüssigkeit stattfindet; von diesem Punkte an dagegen trennte sich bei weiterem allmäligem Zusatz die Flüssigkeit in zwei Schichten, eine schwere dickflüssige und eine ätherartige, beide von hellgelber Farbe. Diese Farbe verschwand erst bei Zusatz eines grofsen Ueberschusses von Alkohol, wobei sich

dann eine grofse Menge Schwefel abschied, der aber immer noch weich und chlorhaltig ist. Während der ganzen Dauer des Versuches entwickeln sich Ströme von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure. Hört man mit dem Alkoholzusatz auf, wenn die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt und sich in zwei Schichten trennt, so fängt die Entwicklung von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure beim Erwärmen und Durchschütteln der Flüssigkeit wieder an, und führt man hiermit längere Zeit fort, so wird die obere dünne Flüssigkeit endlich farblos, die untere dagegen verhält sich, wie geschmolzener Schwefel, der aber nach dem Erkalten noch weich bleibt. Die obere dünne farblose Flüssigkeit verhält sich, wie ich nachher zeigen werde, wie ein Gemenge von Chloräthyl, Alkohol, schwefligsaurem Aethyl und kleinen Mengen von Mercaptan, welches sich sehr leicht durch den Geruch zu erkennen giebt. Der Punkt, wo sich die Flüssigkeit in zwei Schichten trennt, scheint später einzutreten, wenn die Temperatur niedriger gehalten wird, wahrscheinlich weil dann die Reaction weniger rasch und energisch stattfindet; in jedem Fall ist ein Ueberschufs von Alkohol zu seinem Eintritt erforderlich, da ich stets Alkohol im Destillate fand. Hört man mit dem Alkoholzusatz früher auf, so entfärbt sich die dünne Flüssigkeit nicht, der rückständige Schwefel ist weicher, und in der Flüssigkeit läfst sich nach dem Schütteln mit etwas Kalkmilch kein Mercaptan durch Geruch den erkennen, wohl aber bildet sie mit Wasser nicht unbedeutende Mengen von schwefliger Säure.

Ich stellte nun zwei Versuche in gröfserem Mafsstabe an, den einen unter Anwendung eines Ueberschusses von Alkohol, wobei ich hoffte, das Mercaptan, welches ich bis dahin nur durch den Geruch erkannt hatte, abscheiden und seine Bildung so feststellen zu können; den andern unter Anwendung von so viel Alkohol, dafs die Trennung der Flüssigkeit in

zwei Schichten noch nicht stattfand; ich wandte auf 400 Grm. Halbchlorschwefel 100 Grm. absoluten Alkohol an. Beide Versuche wurden in dem oben beschriebenen Apparate ganz ähnlich wie der Versuch mit Einfach-Chlorschwefel ausgeführt, die gemischte Flüssigkeit noch so lange im Apparat digerirt, bis sie kein Chlorwasserstoff- und Schwefligsäuregas mehr ausgab und dann destillirt, bis nur noch Schwefel zurückblieb, der sich bei fernerem Erhitzen indessen unter Ausstofsung saurer Dämpfe grau färbte, wie ich glaube, weil er äthylschweflige Säure beigemengt enthielt, deren bestimmte Nachweisung mir jedoch nicht gelang.

Das bei dem ersten Versuche, wo der Alkohol nicht im Ueberschufs angewandt war, erhaltene Destillat wurde durch Fractioniren in vier Theile getrennt. Der bis 45° übergegangene Antheil war wie die anderen Flüssigkeiten von gelber Farbe, dünnflüssig, bildete in Wasser gebracht schweflige Säure und Chlorwasserstoff, während Schwefel abgeschieden wurde und auf dem Wasser eine nach längerem Schütteln farblose ätherartige Flüssigkeit schwamm. Ich behandelte daher die ganze Flüssigkeit mit kalter Kalkmilch, und erhielt so eine nicht unbedeutende Menge reines Chloräthyl, welches durch seinen niederen Siedepunkt, seinen Geruch und die Farbe der Flüssigkeit genügend characterisirt wird. Die zweite, zwischen 69 bis 90° destillirende, freilich nur kleine Portion Flüssigkeit wurde vom Wasser, worin sie erst in schweren Tropfen untersank, unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von schwefliger, etwas unterschwefliger Säure und Chlorwasserstoff zerlegt. Die Menge derselben war zu gering, als dafs ich hätte hoffen dürfen, das darin vermuthete Chlorthionyl durch Fractioniren in reinem Zustande darstellen zu können, und ich stellte daher sofort eine Analyse durch Verbrennung mit kohlensaurem Natron und Quecksilberoxyd damit an, deren Resultate die folgenden sind :

Angewandt	0,3455 Grm.
Erhaltenes Chlorsilber	0,7556 „
„ metallisches Silber . .	0,0097 „
Erhaltener schwefelsaurer Baryt .	1,0193 „

Nimmt man an, der als Sauerstoff berechnete Verlust sei in Form von Chlorthionyl in der Substanz enthalten gewesen, so findet man, dafs der Gehalt der Flüssigkeit an demselben 34,73 pC. betrug, während der Ueberschufs an Chlor und Schwefel fast genau der Zusammensetzung von 65,27 pC. Halbchlorschwefel entspricht; die folgende Zusammenstellung mag diefs verdeutlichen:

	Gefunden		
Chlor . .	54,81	20,72	34,73 pC. Chlorthionyl.
Schwefel .	40,52	9,34	
Sauerstoff	4,67	4,67	
	100,00		
Chlor . .		34,09	Halbchlorschwefel.
Schwefel		31,18	
		100,00	

Die dritte von 100 bis 140° destillirende Flüssigkeit war Halbchlorschwefel, während endlich die letzte Portion durch nochmaliges Fractioniren etwa 20 Grm. einer bei 120° destillirenden Flüssigkeit von dem Geruch des schwefligsauren Aethyls gab, deren Analyse ich für überflüssig hielt, da ja schon bekannt ist, dafs diese Substanz ein Product der Einwirkung von Alkohol auf Chlorschwefel ist.

Der Versuch hatte also gezeigt, dafs wenn Alkohol mit Halbchlorschwefel in stetem Ueberschufs des letzteren zusammenkommt, dabei unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von schwefliger Säure und Chlorwasserstoff, Chloräthyl, Chlorthionyl und schwefligsaures Aethyl gebildet wird.

Der letzte Versuch wurde endlich unter Anwendung von so viel Alkohol angestellt, dafs sich die Flüssigkeit in zwei Schichten trennte. Nachdem die obere nach längerer Digestion in oben beschriebener Weise farblos geworden war, goss ich dieselbe vom ausgeschiedenen Schwefel ab und trennte sie durch Fractioniren. Zunächst wurde durch Destillation aus dem Wasserbade, dessen Temperatur ich 40° nicht übersteigen liefs, das Chloräthyl abdestillirt, welches sich leicht durch Waschen mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium rein erhalten liefs. Bei fernerer Destillation der rückständigen Flüssigkeit stieg das Thermometer, nachdem die Temperatur 80° erreicht war, sehr rasch auf 160°, bei welcher Temperatur es wieder constant blieb, bis fast auf den letzten Tropfen der Flüssigkeit. Die Menge des so erhaltenen schwefligsauren Aethyls war in diesem Falle bei Anwendung von überschüssigem Alkohol weit gröfser, als im ersten Falle, wo die Flüssigkeit noch Chlorthionyl enthielt, welches hier wegen der Anwesenheit von überschüssigem Alkohol und Mercaptan nicht mehr vorhanden sein konnte. Um die Reinheit des schwefligsauren Aethyls sicher zu stellen, wurde noch eine Verbrennung mit Kupferoxyd damit ausgeführt, wobei zwischen das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat ein Röhrchen mit Bleisuperoxyd eingeschaltet war, um die schweflige Säure zurückzuhalten. Die Resultate dieser Analyse sind folgende:

Angewandt	0,2875 Grm.
Erhaltene Kohlensäure	0,3677 „
Erhaltenes Wasser . .	0,1865 „

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	34,88	34,78
Wasserstoff	7,21	7,25
Sauerstoff	—	—
Schwefel	—	—
	100,00	100,00

Die zwischen 40 und 80° überdestillirte Flüssigkeit mufste das Mercaptan enthalten, sie enthielt aber aufserdem noch viel Chlorwasserstoff und schwefelige Säure absorbirt, so dafs der Geruch nach Mercaptan direct nicht wahrnehmbar war. Sie mischte sich mit Wasser unter geringer Erwärmung und gab eine opalisirende Lösung, in der salpetersaures Silberoxyd eine starke Fällung von Chlorsilber hervorbrachte und die nach schwefliger Säure roch. Der Geruch nach Mercaptan trat erst deutlich hervor, nachdem die Flüssigkeit mit Kalkhydrat geschüttelt war; sie mischte sich dann ebenfalls unter Bildung einer opalisirenden Lösung mit Wasser und brannte angezündet mit einer Weingeistflamme; ferner gab diese Lösung mit Quecksilberchlorid eine flockige Fällung, die nach längerem Stehen sich in krystallinische Blättchen verwandelte. Sie bestand also zum gröfsten Theil aus dem bei dem Versuche überschüssig zugesetzten Alkohol, und die Menge des in ihr enthaltenen Mercaptans konnte nur klein sein, da sich auf der Oberfläche der opalisirenden wässerigen Lösung nur ein Häutchen ansammelte. Um das Mercaptan dennoch bestimmt nachweisen zu können, schüttelte ich sämmtliche Flüssigkeit mit Kalkhydrat und wenig Wasser, und destillirte, nachdem die saure Reaction und der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden waren, ein Drittheil der Flüssigkeit ab; das noch Ueberdestillirende roch nicht mehr nach Mercaptan, sondern verhielt sich wie Alkohol. Das erhaltene Destillat wurde mit feingeschlämmtem Quecksilberoxyd längere Zeit geschüttelt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und heifs filtrirt. Beim Erkalten bildeten sich weifse sehr glänzende Blättchen, aber leider in so geringer Menge, dafs sie zur Ausführung einer Analyse nicht ausreichten; ich verwandte sie nach dem Trocknen zu einigen Versuchen, um dadurch die Identität mit Quecksilbermercaptid zu bestätigen.

Sie wurden auf einem Uhrschälchen in ein Luftbad gesetzt, welches ich aus einem Becherglase, von dem der Boden abgesprengt war, construirte, und schmolzen bei allmäliger Erwärmung, als das Thermometer 89° zeigte *), zu Tropfen, die beim Erkalten krystallinisch erstarrten. Ein Theil dieser erstarrten Masse stärker erhitzt gab einen die Augen reizenden Dampf, ein anderer Theil, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure erwärmt, löste sich darin und die klare Lösung gab mit Natron eine milchige Flüssigkeit. Man darf also nicht zweifeln, dafs hier wirklich Mercaptan und keine andere Substanz vorlag.

Im Folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der Resultate der mitgetheilten Untersuchungen.

Aus den Versuchen zur Darstellung eines Einfach-Chlorschwefels von constanter Zusammensetzung geht hervor, dafs die von Millon zuerst dargestellte, von Marchand untersuchte krystallisirte Verbindung von Chlor und Schwefel dieselbe Verbindung ist, welche Millon später als Chlorunterschwefelsäure beschrieben hat; denn es bilden sich keinerlei Krystalle, wenn man das Chlor zur Sättigung des Chlorschwefels vollkommen trocken anwendet, während die Entstehungsweise und die Eigenschaften der von Marchand untersuchten krystallisirten Verbindung mit dem Oxychlorid von Millon bis auf den gröfseren Schwefelgehalt der ersteren übereinstimmen, welcher Umstand sich genügend durch die Annahme erklärt, dafs Marchand ein mit Chlorschwefel verunreinigtes Product untersuchte.

Das Verhalten des braunen Chlorschwefels bei der Destillation und beim Hindurchleiten von trockener Luft unterhalb des Siedepunktes der Flüssigkeit beweist ferner, dafs der sogenannte Einfach-Chlorschwefel keine chemische Verbin-

*) Das Quecksilbermercaptid schmilzt bei 85 bis 87° C.

dung, sondern nur ein Gemenge von Chlorgas oder einer höheren Chlorverbindung mit Halbchlorschwefel ist. Dafs diese Zerlegung so schwierig vor sich geht, und daher früher von Dumas und Anderen der braune Chlorschwefel für eine selbstständige Verbindung gehalten wurde, erklärt sich genügend aus dem Umstande, dafs alle Chloride, das Phosphoroxychlorid, Chlorthionyl, Chlorbenzoyl, Halbchlorschwefel, schon weit unterhalb der Temperatur, bei welcher ihr Siedepunkt constant bleibt, zu sieden anfangen und Gemenge dieser Körper selbst bei gröfseren Differenzen im Siedepunkte sich nur schwierig trennen lassen.

Da sich bei sämmtlichen Versuchen der Einwirkung des Einfach-Chlorschwefels weder das Auftreten von freiem Chlorgas, noch die Bildung von Substitutionsproducten erkennen liefs, so halte ich, unter Berücksichtigung des schon früher Mitgetheilten, die Annahme, der braune Chlorschwefel sei als durch eine blofse Absorption von freiem Chlorgas entstanden zu betrachten, für *weniger* wahrscheinlich, als die, wonach er im flüssigen Zustande ein Gemenge von dem der schwefligen Säure entsprechenden Chlorschwefel mit Halbchlorschwefel sein würde. Diese Ansicht kann indessen nur eine auf das Verhalten des braunen Chlorschwefels bei chemischen Umlegungen gestützte Hypothese sein, da sie leider nicht durch eine directe Isolirung und Untersuchung des der schwefligen Säure correspondirenden Chlorschwefels bewiesen werden konnte. Indessen ist an der Existenz dieser Verbindung wohl kaum zu zweifeln; abgesehen von dem Verhalten des braunen Chlorschwefels spricht dafür die Existenz des correspondirenden Oxychlorides, sowie auch der Umstand, dafs vom *Selen*, dem dem Schwefel so nahe stehenden Elemente, die entsprechende Verbindung besteht. Von letzterer Verbindung, dem sogenannten Zweifach-Chlorselen, ist bezüglich ihrer chemischen Reactionen aus den Untersuchungen

von Berzelius*) nur bekannt, dafs sie mit Wasser selenige Säure und Chlorwasserstoff bildet. Es ist mir bis jetzt leider unmöglich gewesen, Versuche mit dem Selen anzustellen, da ich nicht im Besitze einer hinreichenden Menge dieser kostbaren Substanz bin; ohne Zweifel wird das Selen und vielleicht auch das Tellur ein dem Chlorthionyl correspondirendes Oxychlorid bilden. Das Verhältnifs dieser eben betrachteten Verbindungen zu veranschaulichen, ist die folgende Zusammenstellung bestimmt:

1 Mol. = 2 Volum Dampf**)

Cl_2SCl_2	Cl_2SeCl_2
$Cl_2S\Theta$	$Cl_2Se\Theta$
$\Theta S\Theta$	$\Theta Se\Theta$.

Unter dieser Annahme, der braune Chlorschwefel enthalte im flüssigen Zustande die der schwefligen Säure entsprechende Verbindung, erklärt sich dann die Einwirkung des ersteren auf Salze oder Säurehydrate, z. B. die der Benzoësäure nach der Gleichung:

$$Cl_2SCl_2 + \Theta\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\Me\end{matrix} = \frac{ClC_7H_5\Theta}{ClMe} + Cl_2S\Theta.$$

Diese Reaction wird indessen meist verdeckt, indem secundäre Producte auftreten; bei Benzoësäurehydrat z. B. nach der folgenden Gleichung:

$$Cl_2SCl_2 + 2\left(\Theta\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\H\end{matrix}\right) = \frac{2\,(ClC_7H_5\Theta)}{2\,(ClH)} + \Theta S\Theta.$$

Bei benzoësauren Salzen ist die Reaction noch dadurch complicirter, dafs neben der schwefligen Säure oder auch ohne dieselbe aufser Chlormetall noch schwefelsaures Salz

*) Ann. de chim. et de phys. IX, 225.

**) Die Dichtigkeit des Wasserstoffgases gleich 1 angenommen. Hier und im Folgenden ist $\Theta = 16$, $S = 32$, $Se = 80$, und $C = 12$ gesetzt.

erzeugt wird. Die beobachtete Reaction mit schwefelsauren Salzen läfst sich in folgender Gleichung ausdrücken:

$$Cl_2SCl_2 + \Theta_{Me_2}^{SO_2} = \frac{Cl_2SO_2}{2\,(ClMe)} + \Theta S\Theta.$$

Ich glaube, dafs hiermit die Art der Einwirkung von braunem Chlorschwefel auf Salze und Hydrate ein- oder mehrbasischer Säuren vollständig bezeichnet ist. Ganz analog derselben ist auch die auf Aethylalkohol und wohl auch auf andere Alkohole. Die beobachteten Erscheinungen sind vollständig wiedergegeben in den beiden Gleichungen:

Erste Periode der Umlegung:

$$Cl_2SCl_2 + \Theta_{H}^{C_2H_5} = \frac{ClC_2H_5}{ClH} + Cl_2S\Theta.$$

Zweite Periode:

$$Cl_2S\Theta + \Theta_{H}^{C_2H_5} = \frac{ClC_2H_5}{ClH} + \Theta S\Theta.$$

Die Producte der Einwirkung des Halbchlorschwefels auf Salze sind, sobald derselbe im Ueberschufs angewandt wurde, ganz ähnlich wie die des braunen Chlorschwefels, nur dafs Schwefel abgeschieden und bei Anwendung von Alkohol stets auch schwefligsaures Aethyl gebildet wird. Die Schwefelabscheidung liefse sich einfach durch die Annahme erklären, auch der Halbchlorschwefel zerfalle unter diesen Umständen in die hypothetische höhere Verbindung und in Schwefel. Diese Annahme erklärt aber durchaus nicht das stete Auftreten von Körpern, in deren Zusammensetzung der Schwefel eine analoge Function übernimmt, wie der Sauerstoff im Wasser, denn ein solcher ist das Mercaptan und sind sehr wahrscheinlich die schwefelhaltigen Körper, die schon Heintz bei der mit Chlorschwefel dargestellten wasserfreien Essigsäure beobachtete, und die schwefelhaltige Substanz, welche bei meinen Versuchen das Chlorbenzoyl verunreinigte. Betrachtungen der Art veranlafsten mich, den Halbchlorschwefel

als eine, dem Phosphorsulfochlorid analog constituirte Verbindung zu betrachten, welche Annahme mir durch das Verhalten des Chlorthionyls bestätigt wurde.

Meiner Annahme gemäfs ist der Halbchlorschwefel zu betrachten als das Chlorid eines Radicals, welches da ein At. S enthält, wo das Chlorthionyl ein At. O enthält, und verhält sich also zum Chlorthionyl, wie das Phosphorsulfochlorid zum Phosphoroxychlorid, es ist das der schwefligen Säure entsprechende Sulfochlorid des Schwefels. Diese Ansicht wird durch die folgenden Formeln am besten deutlich werden:

Cl_3PCl_2	Cl_2SCl_2
Cl_3PO	Cl_2SO
Cl_3PS	Cl_2SS.

Ist diese Betrachtungsweise des Halbchlorschwefels die richtige, so mufs der Halbchlorschwefel sich in analoger Weise bilden lassen, wie das Phosphorsulfochlorid. Letzteres entsteht, wenn man Phosphorsuperchlorid auf Schwefelwasserstoff *) oder Schwefel **) einwirken läfst. Da der sogenannte Einfach-Chlorschwefel sich bei seinen Reactionen wie ein Gemenge von Halbchlorschwefel und der der schwefligen Säure entsprechenden Chlorverbindung verhält, so kann man die Ueberführung des braunen Chlorschwefels in Halbchlorschwefel durch Behandlung mit Schwefel oder Schwefelwasserstoff als die der Entstehung des Phosphorsulfochlorids analoge Bildungsweise des Schwefelsulfochlorids betrachten. Indessen auch der Halbchlorschwefel wird, wie schon Rose zeigte, von Schwefelwasserstoff unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zerlegt, während

*) Serullas, Ann. de chim. et de phys. XLII, 25.

**) Traité de chimie organique p. Ch. Gerhardt, 1856, T. IV, p. 393, Anmerkung.

die Existenz der der schwefligen Säure entsprechenden Verbindung in dem braunen Chlorschwefel selbst nur eine wahrscheinliche Hypothese ist, und daher sind beide Thatsachen nicht beweisend.

Mit viel größerer Bestimmtheit würde sich die Frage entscheiden lassen, wenn es gelänge, in dem Phosphoroxychlorid den Sauerstoff durch Schwefel zu substituiren und dieselbe Reaction mit dem Chlorthionyl hervorgebracht werden könnte. In der That gelingt nun diese Substitution des Sauerstoffs der Oxychloride durch Schwefel mit Hülfe von Phosphorsupersulfid. Uebergiefst man feingeriebenes Phosphorsupersulfid mit Phosphoroxychlorid, so tritt selbst bei längerem Kochen keine merkliche Reaction ein, wenn man aber in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt, so entsteht Phosphorsulfochlorid und Phosphorsäure.

Ich wandte das Phosphoroxychlorid im Verhältnifs von 5 Mol. (14 Thl.) auf 1 Mol. (22 Thl.) Phosphorsupersulfid an; da letzteres indessen etwas überschüssigen Schwefel enthielt, so nahm ich von diesem 30 anstatt 22 Thl., um jedenfalls alles Phosphoroxychlorid in das Phosphorsulfochlorid überführen zu können. Die Röhre enthielt nach dem Erkalten eine gelbe Flüssigkeit, welche mit einem Haufwerk von feinen, fächerartig gestreiften langen Blättchen von aufserordentlich geringer Dicke erfüllt war, während am Boden der Röhre das überschüssige Phosphorsupersulfid pulverförmig zurückgeblieben war. Die Masse der krystallisirten Substanz, welche wegen ihrer eigenthümlichen Form sehr groß zu sein schien, war sehr gering. Nachdem die gelbe Flüssigkeit aus der Röhre in ein Destillationsgefäfs abgegossen war, wurden die Krystalle herausgezogen, mit etwas Phosphoroxychlorid abgewaschen und zwischen Papier gepreßt. Sie veränderten sich weder an der Luft noch im Wasser, waren äufserst dünn und zerbrechlich und verhielten

sich beim Erhitzen an der Luft, sowie bei Behandlung mit concentrirter Salpetersäure wie reiner Schwefel*).

Die aus dem Rohr abgegossene Flüssigkeit wurde destillirt; sie fing bei 120° an zu sieden und destillirte zum gröfsten Theil bei 125° über, während der Siedepunkt gegen Ende auf 130° stieg. Das Destillat war farblos, während im Destillationsgefäfs eine kleine Menge Schwefel zurückgeblieben war; ich stellte eine Analyse des Destillates durch Verbrennung mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron an, deren Resultate die folgenden sind:

Angewandt	0,1984 Grm.
Erhaltenes Chlorsilber . . .	0,5012 „
„ metallisches Silber	0,0052 „
Erhaltener schwefels. Baryt	0,2700 „
Erhaltene phosphors. Magnesia	0,1270 „

Durch die beistehende Vergleichung der gefundenen Resultate mit der nach der Formel Cl_3PS berechneten Zusammensetzung ergiebt sich, dafs die Substanz reines Phosphorsulfochlorid war.

	Gefunden	Berechnet
Chlor	63,31	62,83
Phosphor	17,88	18,29
Schwefel	18,69	18,88
	99,88	100,00.

Die Röhren, in denen der Versuch ausgeführt war, enthielten aufser dem überschüssigen Phosphorsulfochlorid auch noch eine glasartige Masse von Phosphorsäure, die sich beim Erwärmen mit Wasser auflöste, und durch die gewöhnlichen Reagentien als gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure er-

*) Ich werde bald Gelegenheit nehmen, diese Krystalle näher zu beschreiben.

kannt wurde; ein Theil der Phosphorsäure war auch in der Flüssigkeit aufgeschlämmt gewesen.

Es handelte sich nun darum, diesen Versuch mit Chlorthionyl anzustellen, um zu sehen, ob bei Einwirkung desselben auf Phosphorsupersulfid unter Bildung von Phosphorsäure Halbchlorschwefel entstände. Zu diesem Zweck war vor Allem nöthig, reines Chlorthionyl darzustellen, und ich nehme daher die Gelegenheit wahr, in der Kürze meine Erfahrungen über die Darstellung dieser Substanz mitzutheilen. Wie schon im Eingang der Abhandlung erwähnt, wurde das Chlorthionyl zuerst von H. Schiff, aber nicht frei von Phosphoroxychlorid erhalten, durch fractionirte Destillation der durch Einwirkung von wasserfreier schwefliger Säure auf Phosphorsuperchlorid entstehenden Flüssigkeit, welche man früher für schwefligsaures Phosphorsuperchlorid gehalten hatte. Es ist indessen sehr schwer, aus dieser Flüssigkeit durch Fractioniren reines Chlorthionyl zu bekommen, und wohl nur möglich, wenn man sehr bedeutende Quantitäten Phosphorsuperchlorid anwendet.

Um leichter hierzu zu gelangen, versuchte ich die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid auf schwefligsaure Salze, in der Hoffnung, hier als Producte phosphorsaures Salz, Chlormetall und Chlorthionyl zu bekommen. Ich wandte zu diesem Zweck völlig wasserfreien schwefligsauren Kalk an, welchem Salze ich nach wiederholten Versuchen defshalb den Vorzug vor den Kali-, Natron- und Magnesiasalzen gebe, weil es sich *allein* leicht und sicher ohne Zersetzung wasserfrei erhalten läfst *).

*) Ich mufs daran zweifeln, dafs die schwefligsauren Salze früher überhaupt in reinem Zustande wasserfrei erhalten wurden, da ich nirgends angegeben finde, mit welchen Schwierigkeiten diefs verbunden ist. Es gelingt meinen Versuchen zufolge nur beim schwefligsauren Kalk leicht, und bei diesem auch nur durch stundenlanges Erhitzen auf 150° im Strome von reinem Wasserstoffgas.

Phosphorsuperchlorid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf schwefligsaure Salze nicht ein, bei längerem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 120° indessen findet Umsetzung statt.

Ich wandte schwefligsauren Kalk und Phosphorsuperchlorid im Verhältnifs von 1 Mol. des ersteren auf 2 Mol. des letzteren an, und erhielt durch Destillation aus den Röhren eine farblose Flüssigkeit, die durch Fractioniren sich auffallender Weise weit leichter trennen liefs, als die mit schwefliger Säure erhaltene, obgleich sie ohne Zweifel dieselbe Zusammensetzung besafs, wie diese letztere, denn der Rückstand in den Röhren war nur noch Chlormetall. Indessen auch die hier erhaltene kleine Menge Flüssigkeit, welche bei etwa 80° siedete, enthielt noch Phosphoroxychlorid*); sie war farblos, stark lichtbrechend, zersetzte sich mit Wasser, in dem sie zuerst untersank, mit *grofser* Heftigkeit zu schwefliger Säure und Chlorwasserstoff, und wenn warmes Wasser oder nur etwa das gleiche Volum Wasser angewandt wurde, schied sich dabei unter heftigem Aufkochen etwas Schwefel ab, während die Lösung in diesem Falle neben der schwefligen Säure auch noch Schwefelsäure enthielt; dieses letzteren Verhaltens erwähnt H. Schiff nicht.

Ich versuchte nun die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf schwefligsauren Kalk; da ich hierbei die Bildung von schwefliger Säure vermuthete, so wandte ich einen Ueberschufs des Phosphoroxychlorids an, und schlofs in ein starkes Rohr von gutem Glase ein. Ich erhitzte zuerst längere Zeit auf 120° C., bei welcher Temperatur indessen noch keine Einwirkung stattfand; es hatte sich noch kein Chlor-

*) Nach einem Versuche, durch Titrirung der durch Zersetzung mit luftfreiem Wasser erhaltenen Lösung von schwefliger Säure, enthielt die Flüssigkeit noch etwa 5 pC. Phosphoroxychlorid.

thionyl und nur eine kleine Menge schwefliger Säure gebildet. Bei einem neuen Versuche wurde auf 150° erhitzt, der Apparat wurde aber, nachdem diese Temperatur erreicht war, mit heftigem Knall zerschmettert. Durch mehrere Versuche in kleinerem Maßstabe habe ich endlich ermittelt, daß diese Bildung von schwefliger Säure fast gar nicht stattfindet, wenn man auf 3 Mol. schwefligsauren Kalk anstatt 2 mindestens 3 Mol. Phosphoroxychlorid anwendet, wobei man dann neben phosphorsaurem Kalk eine Flüssigkeit erhält, die etwa zu zwei Drittheil aus Chlorthionyl besteht, und aus der sich leicht ein von Phosphoroxychlorid freies Destillat gewinnen läßt. Dieses letztere destillirt bis zu 80° C. vollständig über, sein wahrer Siedepunkt *) liegt aber ohne Zweifel noch 1 bis 2° niedriger; es ist besonders dadurch characterisirt, daß es mit warmem Wasser oder wenig Wasser rasch gemischt unter Abscheidung von Schwefel neben der schwefligen Säure und Chlorwasserstoff auch etwas Schwefelsäure bildet, während diese Trübung der Flüssigkeit und Schwefelsäurebildung nicht stattfindet, wenn die starke Erhitzung vermieden wird. Anstatt des Phosphoroxychlorids kann man endlich auch die aus Phosphorsuperchlorid und schwefliger Säure erhaltene Flüssigkeit anwenden, obgleich diese noch viel leichter schweflige Säure entwickelt.

Das Chlorthionyl auf andere Weise leichter zu gewinnen, scheint nicht möglich zu sein. Ich stellte einen Versuch an, dasselbe durch Behandlung von schwefligsaurem Kalk mit Chlorschwefel zu erhalten; es bildete sich aber unter Abscheidung von Schwefel neben Chlormetall fast nur schweflige Säure. Schweflige Säure mit Chlorschwefeldampf

*) Ich bin damit beschäftigt, die physikalischen Eigenschaften dieser Substanz mit Genauigkeit zu untersuchen.

durch ein glühendes Rohr geleitet, wirken nicht auf einander ein; eben so wenig erhält man Chlorthionyl durch Hindurchleiten von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft und Chlorschwefeldampf durch glühende Röhren. Der Chlorschwefel brennt dabei mit blaugrüner Flamme, und es entwickelt sich ein Gemenge von schwefliger Säure und Chlorgas, während in der durch eine Kältemischung abgekühlten Vorlage sich nicht unbedeutende Mengen von zarten nadelförmigen Krystallen anhäufen; letztere lösen sich unter Zischen in Wasser auf, rauchen sehr stark an der Luft und verhalten sich ganz wie wasserfreie Schwefelsäure. Der Chlorschwefel wird also beim starken Erhitzen mit Sauerstoff in schweflige Säure, Schwefelsäure und Chlorgas verwandelt.

Das bei den eben mitgetheilten Versuchen erhaltene Chlorthionyl verwandte ich zu einer Reaction auf Phosphorsupersulfid. Diese Verbindungen scheinen erst bei ziemlich hoher Temperatur auf einander einzuwirken, und wurden daher in zugeschmolzenen Röhren auf 150° längere Zeit erhitzt, wobei ich nicht ganz 1 Mol. Phosphorsulfid auf 5 Mol. Chlorthionyl anwandte, um die gebildete Phosphorsäure frei von Phosphorsupersulfid zu erhalten. Die nach dem Erkalten von etwas auskrystallisirtem Schwefel und einer flockigen Substanz abgegossene gelbe Flüssigkeit destillirte zuerst bei etwa 80°, bei welcher Temperatur das überschüssige Chlorthionyl, aber schon durch Chlorschwefel gelb gefärbt, überging; der Siedepunkt stieg rasch auf 138°, bei welcher Temperatur die ganze Flüssigkeit destillirte. Der Siedepunkt, ihr Verhalten gegen Wasser, ihr Geruch und die nebenstehende Analyse, ausgeführt durch Verbrennen mit kohlensaurem Natron und Quecksilberoxyd, beweisen, dafs die Flüssigkeit reiner Halbchlorschwefel war.

Angewandt	0,3452 Grm.
Erhaltenes Chlorsilber . . .	0,7305 „
„ metallisches Silber	0,0040 „
Erhaltener schwefels. Baryt	1,1902 „

	Gefunden	Berechnet
Chlor	52,68	52,59
Schwefel	47,35	47,41
	100,03	100,00.

Der Rückstand in den Röhren und im Destillationsgefäfs wurde mit Wasser erwärmt, die Lösung vom Schwefel abfiltrirt, und darin durch die gewöhnlichen Reagentien dreibasische Phosphorsäure nachgewiesen, während keine andere Phosphorsäure aufgefunden werden konnte.

Nach diesen Resultaten unterliegt es wohl keinem Zweifel mehr, dafs wir den Halbchlorschwefel analog dem Phosphorsulfochlorid als das Sulfochlorid des Schwefels zu betrachten haben. Ohne Zweifel existiren ähnliche Verbindungen auch von den Radicalen organischer Säuren, und ich hoffe, dieselben in analoger Weise, durch Behandlung der Chloride mit Phosphorsupersulfid, zu erhalten. Diese Verbindungen würden sich dem Phosphorsulfochlorid etwa wie in folgender Zusammenstellung anschliefsen *).

$Cl_3P\Theta$	Cl_3PS
$Cl_2S\Theta$	Cl_2SS
$Cl\mathfrak{C}_2H_3\Theta$	$Cl\mathfrak{C}_2H_3S$
$Cl\mathfrak{C}_7H_5\Theta$	$Cl\mathfrak{C}_7H_5S$.

*) Sehr wahrscheinlich gehört in dieselbe Reihe von Verbindungen auch der von Wöhler und Kolbe dargestellte sogenannte Chlorschwefelkohlenstoff, dessen Verhältnifs zur Kohlensäure und dem Schwefelkohlenstoff wiedergegeben sein würde durch die Formeln:

$\Theta\mathfrak{C}\Theta$	$S\mathfrak{C}S$
$Cl_2\mathfrak{C}\Theta$	$Cl_2\mathfrak{C}S$.

Es bedarf dies jedoch erst noch weiterer Untersuchungen.

Die eben beschriebene Entstehung des Phosphorsulfochlorides und des Halbchlorschwefels würde stattfinden nach der Gleichung:

$$P_2S_5 + 5\ (Cl_2S\Theta) = P_2\Theta_5 + 5\ (Cl_2SS).$$

Machen wir die oben erwähnte Annahme über die Constitution des Halbchlorschwefels, so erklären sich nun alle bekannten Reactionen dieses Körpers, das Verhalten gegen Wasser, gegen Salze und Alkohol allseitig; die Bildung der schwefelhaltigen Körper bei Anwendung von essigsaurem und benzoësaurem Natron, des Mercaptans bei Anwendung von Alkohol. Man könnte indessen noch einwerfen, die geringe Menge der auftretenden schwefelhaltigen Stoffe deute darauf hin, dafs ihre Bildung nicht wesentlich sei; wie mich ein zu diesem Zweck angestellter Versuch lehrte, wirkt aber das Chlorthionyl, welches nach meiner Annahme nothwendig entstehen mufs, aufserordentlich heftig auf Mercaptan ein. Eine nähere Untersuchung der entstehenden Producte war mir leider nicht möglich, da ich nur über eine sehr kleine Menge Mercaptan zu verfügen hatte; nur so viel kann ich *hier* darüber sagen, dafs der Geruch nach Mercaptan völlig verschwindet, aus der entstandenen gelben Flüssigkeit nach dem Erkalten Schwefel auskrystallisirt und beim Vermischen mit Wasser eine schwere Flüssigkeit in Tropfen zu Boden sinkt, die ich für schwefligsaures Aethyl halte. Es kann also hiernach gar keine gröfsere Menge von Mercaptan unzersetzt bleiben, und die kleine Menge, welche der Zersetzung entgeht, nur dadurch davor bewahrt werden, dafs die Reaction bei niederer Temperatur, also möglichst langsam vor sich geht und ein Ueberschufs von Alkohol zugesetzt wird.

Die folgenden Gleichungen mögen die Reactionen des Halbchlorschwefels *(Sulfochlorthionyls)* wiedergeben.

1) Auf die Salze oder sogenannten Hydrate einbasischer Säuren, z. B. der Benzoësäure:

$$\left(\Theta\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\Me\end{matrix}\right)_2 + (Cl_2SS)_2 = \frac{SC_{14}H_{10}\Theta_2}{SMe_2} + (Cl_2S\Theta_2).$$

Das Chlorthionyl wirkt aber sofort auf die Schwefelverbindungen ein, nach der Gleichung :

$$\frac{SC_{14}H_{10}\Theta_2}{SMe_2} + (Cl_2S\Theta)_2 = \frac{(ClC_7H_5\Theta)_2}{(ClMe)_2} + S\Theta_2 + S_3.$$

Letztere Reaction findet besonders bei Säurehydraten statt, während bei Anwendung von Salzen das Schwefelmetall sich mit dem Chlorthionyl in Chlormetall und schwefelsaures Salz umlegt, während ebenfalls Schwefel abgeschieden wird und unter Umständen auch noch schweflige Säure auftritt. Ganz dieser Reaction analog werden sich die Salze und Hydrate mehrbasischer Säuren verhalten, nur verändert durch die verschiedene Basicität.

2) Auf Alkohole, z. B. den Aethylalkohol :

$$\Theta\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix} + Cl_2SS = S\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix} + Cl_2S\Theta.$$

Das Chlorthionyl wirkt aber auch hier sofort auf das Mercaptan und wohl auch auf neuen Alkohol ein, und erzeugt Chlorwasserstoff, schweflige Säure, Schwefel, schwefligsaures Aethyl *), Chloräthyl und vielleicht auch äthylschweflige Säure; etwa nach den Gleichungen :

---

*) Da bei der Reaction des braunen Chlorschwefels auf Alkohol nicht eher schwefligsaures Aethyl entsteht, als bis aller vorhanden zu denkende, der schwefligen Säure entsprechende Chlorschwefel zerlegt wurde, und bei dieser Zerlegung auch unter gewöhnlichen Umständen wohl nur sehr kleine Mengen oder gar kein Chlorthionyl erzeugt wird, so ist hiernach die vortheilhafteste Darstellungsweise des schwefligsauren Aethyls, in oben beschriebener Weise absoluten Alkohol im *Ueberschuß* auf Halbchlorschwefel einwirken zu lassen. Ich habe bei dem oben beschriebenen Versuch, der mit 500 Grm. Halbchlorschwefel angestellt wurde, über 100 Grm. reines schwefligsaures Aethyl erhalten, während nach der gegebenen Gleichung 138 Grm. entstehen müßten.

$$\left(S\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right)_4 + (Cl_2S\Theta)_3 = (ClH)_4 + (ClC_2H_5)_2 + \Theta_2\begin{matrix}S\Theta\\(C_2H_5)_2\end{matrix} + S_6.$$

$$\left(\Theta\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right)_2 + (Cl_2S\Theta) = ClH + ClC_2H_5 + \Theta_2\begin{matrix}S\Theta\\C_2H_5,\ H\end{matrix}.$$

3) Die Einwirkung des Halbchlorschwefels auf Wasser und Hydrate der Alkalien und Erden findet bekanntlich stets so statt, dafs unter Schwefelabscheidung sich unterschweflige Säure oder deren Salze oder auch Pentathionsäure neben Chlorwasserstoff oder Chlormetall bilden. Wenn die oben gegebenen Betrachtungen auch hier anwendbar sind, so müfste dabei neben Chlorwasserstoff oder Chlormetall, Chlorthionyl oder schweflige Säure und Schwefelwasserstoff entstehen. Schwefelwasserstoff und schweflige Säure können aber nicht neben einander in derselben Flüssigkeit bestehen, sondern sie zersetzen sich stets unter Bildung von unterschwefliger oder Pentathionsäure, welche auch beim Vermischen von Halbchlorschwefel mit Wasser sich bilden. Diese beiden Säuren zerfallen aber wieder unter Abgabe von Schwefel in schweflige Säure, und daher kann, wenn auch beim Vermischen von Halbchlorschwefel mit Wasser sich Schwefelwasserstoff bildete, dieser nie beobachtet werden. Daraus glaube ich schliefsen zu dürfen, der Halbchlorschwefel verhalte sich gegen Wasser analog der Reaction auf Alkohol, und die Entstehung der unterschwefligen oder Pentathionsäure werde erst durch das Zusammenwirken von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure bedingt, welche durch folgende Reaction entstanden :

$$(\Theta H_2)_2 + Cl_2SS = SH_2 + (ClH)_2 + S\Theta_2.$$

Indem ich hiermit diese Abhandlung schliefse, bemerke ich noch, dafs ich mit der Fortsetzung der Versuche über Einwirkung der Halbchlorschwefels und des Chlorthionyls auf Alkohole beschäftigt bin, und eben so das Verhalten

des Phosphorsupersulfids gegen die Chloride organischer Säureradicale, wie Chlorbenzoyl u. s. w., näher prüfen werde.

Heidelberg, den 5. April 1858.

Ueber die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Aldehyd;

von *A. Lieben* *).

Bei dem Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in reines Aldehyd, das von einer Kältemischung umgeben war, trat Absorption und Volumvermehrung ein. Zugleich schied sich die Flüssigkeit in zwei farblose Schichten. Nach beendigter Einwirkung wurden diese sogleich von einander getrennt, denn sie wirken auf einander ein und zersetzen sich, wenn man sie in verschlossenen Gefäfsen zusammen läfst.

Die untere Schichte betrug dem Volum nach nahezu ein Dritttheil von dem der oberen. Sie besteht aus einer gesättigten wässerigen Auflösung von Chlorwasserstoff und hält auch immer eine kleine Menge der oberen Flüssigkeit zurück, die sie trübe macht und sich bei längerem Aufbewahren bräunen läfst. Da der zum Versuch angewendete Chlorwasserstoff wie auch das Aldehyd wasserfrei waren, kann die Bildung des Wassers nur auf Zersetzung des Aldehyds durch die reducirende Wirkung des Chlorwasserstoffs beruhen.

*) Compt. rend. XLVI, 662.

Die obere Schichte bildete eine vollkommen farblose und klare Flüssigkeit. Durch wiederholte Destillation derselben über Chlorcalcium wurde ein reines, bei 116 bis 117° siedendes Product erhalten, für welches die Analyse ergab :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	33,41	33,46	33,57
Wasserstoff	5,81	5,77	5,59
Chlor	—	49,12	49,65.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_8H_8Cl_2O_2$. Für diese Formel und eine Condensation auf 4 Volume berechnet sich die Dampfdichte = 4,94; gefunden wurde dieselbe, bei 173°, = 5,08.

Diese Substanz besitzt einen zugleich an Aldehyd und an Chlorwasserstoff erinnernden Geruch; sie wirkt nicht sofort auf Lackmuspapier ein, röthet es aber bei Einwirkung der Luft sehr rasch. Bei 12° ist ihr specifisches Gewicht = 1,1376. Ich schlage vor, diese Substanz als *Aethylyden-Oxychlorür* zu bezeichnen, unter Annahme der Benennung *Aethylyden* für die in dem Aldehyd oder einigen seiner Derivate enthaltene Atomgruppe C_4H_4, um an die Isomerie derselben mit dem Aethylen zu erinnern.

Der Vorgang, auf welchem die Bildung dieser Substanz beruht, läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$2\,C_4H_4O_2 + 2\,HCl = \left\{\begin{matrix}C_4H_4, & Cl\\ C_4H_4, & Cl\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,HO.$$

Das Aethylyden-Oxychlorür mischt sich zuerst nicht mit Wasser, sondern bildet unter demselben eine ölige Schichte. Bei schwachem Erwärmen tritt aber Zersetzung ein, die ölige Schichte verschwindet vollständig und ohne Färbung, und es bilden sich wieder Chlorwasserstoff und Aldehyd.

Ich versuchte, durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid den noch in dieser Substanz enthaltenen Sauerstoff durch Chlor zu ersetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Phosphorsuperchlorid nicht auf sie ein; werden aber beide Körper in einer zugeschmolzenen Glasröhre während mehrerer Stunden im Wasserbade erhitzt, so tritt vollständige Auflösung ein. Bis jetzt gelang es mir noch nicht, das Einwirkungsproduct von dem zugleich gebildeten Phosphoroxychlorid zu trennen.

Was die Constitution des Aethylyden-Oxychlorürs betrifft, so schliefst dieses sich nach dem eben Angegebenen unmittelbar an das Aldehyd an, von dem es sich ableitet und welches es bei seiner Zersetzung durch Wasser wieder hervorbringt. Ich bemerke noch, dafs diese Verbindung mit dem Chloräther al isomer ist, welches d'Arcet früher durch die Einwirkung von Chlor auf rohes ölbildendes Gas erhielt.

Glycerin unter den Producten der Alkoholgährung des Zuckers;

nach *Pasteur* *).

Nach Pasteur findet sich unter den Producten der Alkoholgährung des Zuckers stets auch Glycerin, dessen Menge er zu etwa 3 pC. von dem Gewicht des vergohrenen Zuckers anschlägt. In allen gegohrenen Flüssigkeiten, namentlich in dem Wein, ist nach ihm Glycerin enthalten.

*) Compt. rend. XLVI, 857.

Ueber Buchentheer-Kreosot, und die Destillationsproducte des Guajakharzes;

von *H. Hlasiwetz*.

I.

Im Verlaufe einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung war ich auf eine krystallisirte Verbindung des Kreosots mit Kali aufmerksam geworden, welche es möglich zu machen schien, einen Anhaltspunkt für die Zusammensetzung dieses interessanten Oels, über welches die Meinungen trotz wiederholter Untersuchungen noch immer sehr auseinander gehen, zu gewinnen.

Ich habe in Gemeinschaft mit Herrn Ludwig Barth den Gegenstand weiter bearbeitet, und es wird nach den Thatsachen, die wir im Folgenden darlegen werden, vielleicht gelingen, das Verständniſs dieses Körpers um einen Schritt weiter zu fördern.

Es sei voraus bemerkt, daſs das zur Untersuchung dienende Material alle die Eigenschaften zeigte, die von dem ächten Holztheer-Kreosot bisher angegeben wurden und die eine Verwechselung mit dem jetzt so häufig im Handel vorkommenden Steinkohlentheeröl (nach Williamson der Hauptsache nach ein der Carbolsäure homologer Alkohol, $C_{14}H_8O_2$) nicht leicht möglich machen *).

Die nächste Aufgabe war uns, die Verbindung mit Kali in gröſserer Menge und von völliger Reinheit zu erzeugen.

*) Herr Leopold Bielohlawek in Prag, der es mir lieferte, bezieht es durch gefällige Vermittelung des Herrn Dr. Wankel von der Direction der Fürstl. Salm'schen Werke in Blansko (Mähren).

Man weifs, dafs schon Reichenbach von der Bildung einer solchen Verbindung Angaben gemacht hat. Spätere Untersucher konnten sie nicht wieder erzeugen und sie wurde auch niemals analysirt.

Es existiren *zwei* Verbindungen, die aus dem Kreosot mit Kali darstellbar sind. Sie unterscheiden sich durch die verschiedenen Mengen von Base, die sie enthalten, während ihre äufseren Eigenschaften so wenig verschieden sind, dafs man sie ohne Analyse kaum unterscheiden kann.

Es ist bekannt, dafs Kreosot sich in alkalischen Laugen und starkem Ammoniak auflöst. Diese Lösungen verändern sich an der Luft sehr rasch, werden braun, endlich ganz dunkel, dickflüssig und theerig. Unsere Erfahrungen in diesem Punkt sind sehr zahlreich, und dieser Umstand hat die Untersuchung oft nicht wenig erschwert. Wenn man aber genau nach den folgenden Angaben verfährt, wird die Darstellung dieser und ähnlicher Verbindungen nie mifslingen. Die Bedingungen, um die es sich handelt, sind ein völliger Ersatz der Luft durch eine indifferente Atmosphäre, Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse der Verbindungen, möglichst rasche Operation und Trockenheit der Substanzen.

1. *Saures Kalisalz.* — Man bringt das Kreosot in einen Kolben, der eine seitliche Tubulatur hat. Auf den Hals desselben stülpt man eine Caoutchouckappe mit zwei Röhren. Durch die eine geht ein kleines gebogenes Glasrohr, an welches ein langer Schlauch befestigt wird, durch den getrocknetes Wasserstoffgas aus einem Entwickelungsapparat oder einem Gasometer zuströmt; durch die andere führt man ein Thermometer ein, welches bis in die Flüssigkeit taucht und das zugleich als Rührstab benutzt werden kann. Die Tubulatur versieht man mit einem Kork, durch den ein kurzes Glasrohr geht. Der Kolben wird auf ein Wasserbad gesetzt und vor der Operation alle Luft durch Wasserstoff verdrängt.

Nunmehr trägt man durch die Tubulatur nach und nach abgetrocknete, etwa erbsengrofse Kaliumstücke ein und sorgt durch allmäliges Zusetzen des Kaliums und zeitweiliges Mäfsigen der Flamme unter dem Bade, dafs die Temperatur des Oels nicht zu hoch steigt und sich durchschnittlich auf etwa 90° C. erhält.

Das Kalium löst sich anfangs ziemlich rasch auf.

Wenn die Wasserstoffentwickelung vom Kalium aus sehr träge wird und neue, hineingeworfene Stücke nicht sogleich schmelzen, ist es gerathen, die Arbeit zu unterbrechen.

Die Flüssigkeit nimmt dabei nach und nach eine etwas dunkelere, aber keineswegs braune Farbe an und bleibt klar und durchsichtig. Läfst man bei diesem Punkte sie ganz auskühlen, so wird sie fest und bildet eine schwach gelbliche, salbenartige Masse, die nichts Krystallinisches zeigt; so wie sie an die Luft kommt färbt sie sich zuerst röthlich, dann violett, endlich braun und schwarz, zieht Feuchtigkeit an und wird schmierig. Sie löst sich in siedendem Aether völlig, noch viel leichter in Alkohol, auch in Steinöl. Reiner Aether ist das zweckmäfsigste Lösungsmittel, sie daraus krystallisirt zu erhalten.

Es ist aber nicht gleichgültig, wie man das Auflösen und Krystallisiren dieser Masse bewerkstelligt. Ihre Veränderlichkeit ist so grofs, dafs ohne grofsen Abbruch an Ausbeute, Verlust an Aether und ohne sie theilweise zu zersetzen, sie nicht in gewöhnlicher Weise behandelt werden kann. Die beste Methode hierzu ist folgende:

Schon vor der Operation im Kolben wird ein weithalsiges etwas hohes Gefäfs und dazu ein gut schliefsender, doppelt durchbohrter Kork hergerichtet. Durch diesen gehen zwei nicht zu enge Röhrenstücke; das eine etwa 3 Zoll lang und gerade, das andere eben so lang und in einem stumpfen Winkel gebogen. Beide werden mit vulkanisirten

Caoutchoucröhren versehen. Das Gefäfs wird kalt gehalten und daneben ein Liebig'scher Kühlapparat so hingestellt, dafs sein unteres Ende von einem Gehülfen an das Caoutchoucende des gebogenen Glasrohrs angesteckt werden kann, welches durch den Kork geht. Nun verbindet man, während der Inhalt des Kolbens noch ganz heifs und dünnflüssig ist, das gerade Röhrenstück des Korks mit der Röhre der Tubulatur des Kolbens, nimmt ihn vom Wasserbade, setzt, indem man ihn noch aufrecht hält, den Kork auf das Gefäfs und läfst das andere Röhrenende mit dem Kühlapparat verbinden. In das Gefäfs wurde zuvor etwa das gleiche Volum des angewandten Kreosots wasserfreier Aether gegeben.

Durch das fortwährend zuströmende Wasserstoffgas macht man zuvor auch aus diesem die Luft verdrängen und läfst nun durch Neigen des Kolbens die Flüssigkeit durch die Tubulatur in den Aether fliefsen *).

Die noch übrig gebliebenen Kaliumstücke schwimmen oben auf, und man hat es durch Biegen des Caoutchoucs, oder durch einen zwischen dem Kolben und dem ätherhaltenden Gefafs angebrachten Quetschhahn ganz in seiner Gewalt, die Flüssigkeit von dem Kalium abfliefsen zu lassen und dieses zurückzuhalten.

Der Aether geräth natürlich durch die heifse hineinlaufende Flüssigkeit sofort ins Sieden, die Dämpfe desselben condensiren sich im Kühlapparat und fliefsen zurück und in dem kochenden Lösungsmittel löst sich das Ganze mit Leichtigkeit zu einer dunkel goldgelb gefärbten Flüssigkeit.

Man verstopft nun die Flasche sorgfältig und läfst sie in einem Kältegemisch stehen.

*) Die Figur 2 auf Tafel I zeigt die Verbindung des Apparats während dieser Operation.

Es dauert selten mehr als eine halbe Stunde, so ist das Ganze zu einem schönen Krystallbrei erstarrt.

Man bringt diesen schnell mit einem Spatel auf Leinwand, preſst ihn anfangs mit der Hand und setzt ihn dann sogleich einem sehr beträchtlichen Druck zwischen dicken Lagen Fliefspapier in einer Schraubenpresse aus.

So erhält man eine völlig weifse Krystallmasse, die von den letzten Resten Mutterlauge dadurch befreit wird, dafs man sie in einem weitmündigen, mit einem Glaspfropf verschliefsbaren Gefäfs mit wenig absolutem Aether übergiefst, aufweichen läfst, mit einem Glasstab zerrührt, neuerdings auf Leinwand bringt und in der Presse scharf abpreſst.

Dann wird sie sofort unter der Luftpumpe über Stücken von Aetzkali getrocknet, oder zuvor nochmals aus absolutem Weingeist umkrystallisirt.

Es ist zweckmäfsig, zu diesem Verfahren nicht zu wenig Substanz anzuwenden, denn die Ausbeute wird durch die Löslichkeit der Verbindung unter diesen Umständen beträchtlich verringert.

Meistens wurden wenigstens 6 Loth Kreosot auf einmal verarbeitet. Die von der Verbindung abgepreſsten ätherhaltigen Laugen hebt man auf. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Zersetzen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man viel kreosothaltiges Oel wieder, welches mit demselben Erfolge dieser Behandlung unterworfen werden kann.

Das so gewonnene Salz ist blendend weifs, atlasglänzend und besteht aus dünnen weichen Prismen oder Schuppen.

Aus Weingeist umkrystallisirt erhält man es in längeren weifsen Nadeln. Abgepreſst und getrocknet erscheint es als feste zerreibliche Masse, ist geruchlos und läfst sich ohne Veränderung aufbewahren. Hat man es nicht umkrystallisirt oder mit Aether gut ausgewaschen, so wird es an der Luft

allmälig bläulich-grau und giebt ein backendes Pulver. Diese Farbenveränderung schreitet, wenn das Salz gröfsere Mengen Mutterlauge enthält, sehr rasch fort und die Masse wird endlich ganz braun. Das Umkrystallisiren aus Alkohol ist, wenn dieser nicht der stärkste ist, mit einigem Substanzverlust verbunden. Die Mutterlaugen färben sich dann und liefern wenig reines Product mehr.

Das Salz löst sich in heifsem Aether vollkommen. Nach dem Trocknen löst es sich in Wasser nicht ohne theilweise Zersetzung und Abscheidung von Oeltröpfchen. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch. Auf Säurezusatz scheidet sich alles Oel ab, das es enthält.

Das Salz enthält Wasser, welches beim Erwärmen bis auf 80 bis 90° C. in einem Wasserstoffstrome leicht entweicht.

Die nachstehenden Analysen beziehen sich auf reine umkrystallisirte, oder gut mit Aether gewaschene, unter der Luftpumpe über Kali getrocknete Substanz von verschiedener Bereitung.

I.	0,304	Grm.	gaben	0,644	CO_2	und	0,1784	HO.
II.	0,252	„	„	0,5296	„	„	0,1509	„
III.	0,300	„	„	0,631	„	„	0,1794	„
IV.	0,2141	„	„	0,450	„	„	0,132	„
V.	0,250	„	„	0,5291	„	„	0,1508	„
VI.	0,2267	„	„	0,060	schwefelsaures Kali.			
VII.	0,2313	„	„	0,0603	„		„	
VIII.	0,1365	„	„	0,0363	„		„	
IX.	0,2799	„	„	0,0726	„		„	
X.	0,2206	„	„	0,0576	„		„	
XI.	0,311	„	„	0,081	„		„	

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	57,77	57,32	57,36	57,35	57,72
H	6,52	6,65	6,64	6,85	6,70

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
KO	14,31	14,09	14,38	14,03	14,12	14,09.

Hieraus läfst sich berechnen :

	berechnet		Mittel der Versuche
C_{22}	192	57,80	57,50
H_{21}	21	6,35	6,67
O_9	72	21,70	—
KO	47,2	14,15	14,17
	332,2	100,00.	

Die richtige Bestimmung der Wassermenge des Salzes ist sehr schwierig, weil die Temperatur, bei der die letzten Antheile desselben ausgetrieben werden, auch schon die ist, bei der es sich theilweise zersetzt. Defshalb fallen die Bestimmungen leicht zu hoch aus.

Das Trocknen mufs durchaus in einem Strome Wasserstoff vorgenommen werden. Das Salz befand sich in einer U-förmigen Röhre, die im Wasserbade auf 70 bis 80° erwärmt wurde, wo man alsbald das Wasser dampfförmig austreten sieht. Bald aber empfindet man auch den Geruch des sich zersetzenden Salzes und die Wasserdämpfe reifsen kleine Oeltröpfchen mit, die auch durch ihren brennenden Geschmack, wenn man das Röhrenende mit Papier auswischt, leicht wahrgenommen werden können.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_{22}H_{19}O_7 \\ KO \end{matrix}\right\} + 2$ aq. verlangt 5,42 pC. Wasser. Gefunden wurden 6 bis 7 pC.

Das getrocknete Salz gab ferner bei mehreren Versuchen :

I. 0,3134 Grm. Substanz gaben 0,087 schwefelsaures Kali.
II. 0,309 „ „ „ 0,0865 „ „
III. 0,378 „ „ „ 0,107 „ „

	berechnet		I.	II.	III.
$C_{22}H_{19}O_7$	267	—	—	—	—
KO	47,2	14,96	15,03	15,14	15,31
	314,2.				

In Uebereinstimmung mit den folgenden Verbindungen kann man die Formel dieses Kalisalzes schreiben:

$$\left.\begin{matrix}C_{16}H_9KO_4\\C_{16}H_{10}O_4\end{matrix}\right\} + 2\text{ aq.} \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}C_{16}H_9KO_4\\C_{16}H_{10}O_4\end{matrix}\right\}$$

Wasserhaltiges Salz — Wasserfreies Salz.

2. *Neutrales Kalisalz.* — Diese Verbindung wird erhalten, wenn man in dem vorhin beschriebenen Apparate festes Aetzkali in Kreosot auflöst, die Lösung in Aether fliefsen läfst und ganz wie vorhin durch Pressen und Umkrystallisiren reinigt. Man nimmt auf 2 Theile Kreosot 1 Theil Kalihydrat und erwärmt allmälig bis auf etwa 130°. Die Wände des Kolbens beschlagen sich mit Wasser, das Kali löst sich auf und man hat endlich zwei Schichten; von der unteren, geringeren, die eine Lösung von Kali und den allenfallsigen Nebenbestandtheilen des letzteren in Wasser darstellt, kann vorsichtig in den Aether abgegossen werden. Erhitzt man höher, so geräth die Flüssigkeit in ein schwaches Sieden, welches aber bald so stürmisch werden kann, dafs die Masse leicht übersteigt, wobei eine Menge Wasserdampf entbunden wird und von dem Kali noch viel in Lösung geht. Wenn man durch ein geräumiges Gefäfs vor dem Uebersteigen geschützt ist, so kann man diese Reaction bei behutsamster Regulirung des Feuers herbeiführen; die Ausbeute an Salz wird dadurch vergröfsert.

Die ätherische Lösung erstarrt meistens schon beim Umschütteln zu einem Krystallbrei und wird später ganz fest. Ohne Aether erkalten gelassen gesteht auch diese Kalilösung bald zu einer seifenartigen Masse. Die Ausbeute ist gröfser als bei der vorigen Verbindung.

Dieses zweite Kalisalz bildet sich übrigens auch, wenn man bei der Einwirkung von Kalium auf Kreosot die Temperatur steigert, und bei 130 bis 140° Kalium so lange einträgt, als sich noch eine Einwirkung zeigt. Dieser Umstand,

dafs sich bei längerer Kaliumeinwirkung leicht etwas von dieser zweiten Verbindung bilden kann, mufs berücksichtigt werden, wenn man die erstere darstellt, und es rechtfertigen, dafs die analytischen Bestimmungen dieser Salze nicht ganz so genau sind, als man sonst wohl verlangen kann.

Auch entsteht dieses Salz, wenn man Kreosot in etwa dem halben Volum Aether löst und die Lösung in einem gut verschliefsbaren Gefäfs mit einer sehr concentrirten Lösung von Kali in Alkohol versetzt. In kurzer Zeit ist das Ganze zu einem Brei von feinen Nadeln geworden. Die Ausbeute ist aber geringer und die Darstellung auf diese Weise nicht empfehlenswerth, wenn auch dabei das Product schnell rein erhalten werden kann.

Im Aeufseren haben diese beiden Kalisalze die gröfste Aehnlichkeit und auch ihre Löslichkeitsverhältnisse in Aether und Weingeist sind sich sehr gleich. Während aber das erstere (sauere) in getrocknetem Zustande von Wasser theilweise zersetzt wird, löst sich dieses (neutrale) völlig als solches. Die Lösung ist auch bei dem reinsten Salz etwas gefärbt. Die Lösung in absolutem Weingeist krystallisirt schnell nach dem Erkalten. Auch eine sehr concentrirte wässerige Lösung ist krystallisationsfähig. Es schiefst das Salz in weichen verfilzten Nadeln an.

Die wässerige Lösung zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten: Chlorbaryum, Chlorcalcium und schwefelsaure Magnesia geben in sehr concentrirter Lösung weifse flockige Niederschläge, die in Wasser löslich sind und in verdünnter Lösung daher gar nicht erscheinen. Aehnlich verhält sich essigsaures Zinkoxyd. Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt in sehr verdünnter Lösung eine Trübung, beim Erhitzen scheiden sich grüne Flocken ab. In concentrirter Lösung entsteht vorübergehend eine rothbraune Färbung, dann ein apfelgrüner Niederschlag.

Eisenchlorid trübt in verdünnter Lösung gelblich braun, in concentrirter entsteht eine rothbraune, bald violett werdende Ausscheidung. Quecksilberchlorid giebt eine gelbrothe Fällung. Bei Ueberschufs des Reagens verbleicht sie und löst sich bis auf einen geringen Rückstand. Bleizuckerlösung giebt einen voluminösen weifsen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd wird fast momentan reducirt. Die Analyse des unter der Luftpumpe getrockneten Salzes hat ergeben :

I.	0,2226	Grm.	gaben	0,375	CO_2	und	0,1301	HO.
II.	0,226	„	„	0,3755	„	„	0,125	„
III.	0,2336	„	„	0,3925	„	„	0,1295	„
IV.	0,319	„	„	0,129	schwefelsaures		Kali.	
V.	0,238	„	„	0,0998	„		„	
VI.	0,2352	„	„	0,0956	„		„	
VII.	0,3285	„	„	0,135	„		„	
VIII.	0,2565	„	„	0,1144	„		„	
IX.	0,317	„	„	0,129	„		„	
X.	0,3203	„	„	0,1303	„		„	

	I.	II.	III.
C	45,94	45,31	45,82
H	6,49	6,14	6,16

	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
KO	21,87	22,26	22,10	22,22	21,60	22,00	22,01.

Diesen Zahlen entspricht die Formel :

	berechnet		Mittel der Versuche
C_{18}	96	45,28	45,69
H_{18}	13	6,13	6,26
O_7	56	26,42	27,06
KO	47,2	22,17	21,99
	212,2	100,00	100,00.

Beim Trocknen bei 80 bis 90° im Wasserstoffstrome verloren :

I. 0,6664 Grm. 0,112 HO = 16,67 pC.
II. 0,705 „ 0,1356 „ = 17,20 „

Auch bei diesem Salze müssen diese Bestimmungen sehr vorsichtig ausgeführt werden. Wenn das Wasser ausgetrieben ist, färbt sich das Salz meistens etwas bläulich und es dunsten Spuren von Oel ab. Erwärmt man das Salz im Wasserbade in einer Röhre und leitet Luft darüber, so wird es bald durch die ganze Masse blau und entwickelt den Geruch des Oels, das es enthält.

		berechnet		gefunden im Mittel
$C_{16}H_9O_3$, KO	176,2	—		—
4 HO	36	16,97		16,98
	212,2.			

Das getrocknete Salz hat ergeben :

I. 0,2230 Grm. gaben 0,4445 CO_2 und 0,111 HO.
II. 0,206 „ „ 0,101 schwefelsaures Kali.
III. 0,395 „ „ 0,193 „ „

		berechnet	I.	II.	III.
C_{16}	96	54,54	54,36	—	—
H_9	9	5,11	5,53	—	—
O_3	24	13,67	—	—	—
KO	47,2	26,68	—	26,51	26,42
	176,2	100,00.			

Sonach hat man die Formeln :

$C_{16}H_9KO_4 + 4$ aq. und $C_{16}H_9KO_4$
Wasserhaltiges Salz Wasserfreies Salz.

3. *Natronverbindung.* — Das Kreosot verhält sich gegen Natrium und Natronhydrat fast genau so, wie gegen Kalium und Kali, nur ist die Einwirkung des Natriums beinahe etwas lebhafter und von einigem Schäumen begleitet.

Es scheint, dafs auch hier die Einwirkung je nach der Temperatur, bei der sie stattfindet, zwei Phasen hat. Erwärmt man blofs bis auf 100° C., so kommt endlich ein Punkt, wo neue Natriumstücke das Oel sehr wenig mehr zersetzen und ziemlich lange in der Flüssigkeit verweilen kön-

nen, ohne nur zu schmelzen. In diesem Zeitpunkt erhalten gelassen wird die Masse fest, vom Aussehen des mit Kalium erzeugten. Mit steigender Temperatur aber zeigt sich eine neue Einwirkung auf das Oel und man kann bei 140 bis 150° demselben noch so viel davon imprägniren, dafs es ganz zähflüssig und wenige Grade darunter schon fest wird; beim völligen Auskühlen wird die Masse ganz hart. Das Resultat ist dasselbe, wenn man mit Natronhydrat arbeitet. Allein diese Verbindungen haben für die Reindarstellung den Uebelstand, dafs sie in allen Lösungsmitteln fast gleich zerfliefslich sind.

Es ist in der That nicht gelungen, weder bei Anwendung von absolutem Alkohol, Aether oder Steinöl sie in der Weise krystallisirt zu erhalten, wie die Kaliverbindung; ein Unterschied der Löslichkeitsverhältnisse, der auffallend genug ist.

Versetzt man eine concentrirte ätherische Lösung des Natronsalzes mit einer hinreichenden Menge einer concentrirten alkoholischen Lösung von Aetzkali, so erstarrt sehr schnell das Ganze zu einer Krystallmasse der Kaliverbindung, und zwar wurde unter diesen Verhältnissen immer das zweite der angeführten Kalisalze erhalten.

4. *Barytverbindung.* — Krystalle von Aetzbaryt lösen sich in erwärmtem Kreosot leicht auf und die Lösung zeigt gegen den Einfluss des Sauerstoffs eine eben so grofse Empfindlichkeit, wie die mit Alkalien erzeugten.

Zur Darstellung der Verbindung wurden 3 Theile Kreosot mit 2 Theilen abgetrockneter Barytkrystalle in dem anfangs beschriebenen Apparat behandelt. Es scheidet sich Wasser ab und beschlägt die Wände des Kolbens. Die Löslichkeit der Verbindung ist *unter diesen Verhältnissen* gröfser als die der Kaliverbindung. Es wurde etwas weniger Aether als dort angewandt. Die Lösung trübte sich und es schien, dafs Wasser die Ursache davon war. Defshalb wurden einige

Stücke geschmolzenes Chlorcalcium hineingebracht und damit stehen gelassen. Sie hatte sich bald geklärt und auf dem Chlorcalcium hatten sich schon Krystallrinden des Salzes zu bilden angefangen. Sie konnte nun klar abgegossen werden und setzte, langsamer und spärlicher zwar als bei Anwendung von Kali, schöne, ganz weiße atlasglänzende Schüppchen an den Wänden der Flasche ab, die immer sehr kalt erhalten worden war. Die Krystalle wurden schnell abgepreßt, mit kaltem Aether gewaschen, wieder gepreßt und unter der Luftpumpe getrocknet. Sie erschienen blendend weiß, waren trocken sehr haltbar und ganz geruchlos.

I. 0,570 Grm. gaben 0,864 CO_2 und 0,222 HO.
II. 0,3055 „ „ 0,1512 schwefelsauren Baryt.
III. 0,2987 „ „ 0,1480 „ „
IV. 1,129 „ verloren im Wasserstoffstrom durch 8 Stunden bei 100° getrocknet 0,130 HO.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel :

$$C_{16}H_9BaO_4 + 3 \text{ aq.}$$

	berechnet		gefunden	
C_{16}	96	41,27	41,34	—
H_9	9	3,87	4,32	—
O_8	24	10,35	—	—
BaO	76,6	32,93	32,51	32,55
3 HO	27	11,58	11,51	—
	232,6	100,00.		

Das getrocknete Salz gab :

I. 0,234 Grm. gaben 0,130 schwefelsauren Baryt.
II. 0,228 „ „ 0,1276 „ „

	berechnet		I.	II.
$C_{16}H_9O_8$	129,0	—	—	—
BaO	76,6	37,25	36,50	36,77
	205,6.			

5. *Bleiverbindung.* — Eine Lösung des neutralen Kalisalzes giebt mit Bleizuckerlösung einen voluminösen weifsen Niederschlag, der etwas in Wasser löslich ist. Er zersetzt sich beim längeren Auswaschen und es ist schwer, ihn von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Unter der Luftpumpe getrocknet stellt er nach dem Zerreiben ein weifses Pulver vor, welches schon unter 100° zu einer durchsichtigen gummiartigen Masse schmilzt und rissig erstarrt. Dabei nimmt man übrigens etwas den Geruch des Oels wahr. Es verlor dabei 2,5 pC. Das unter der Luftpumpe getrocknete Präparat gab C 32,7, H 3,2, PbO 53,0. Bei einer anderen Bereitung und ein wenig längerem Auswaschen wurden 52,4 pC. Bleioxyd erhalten. Diese Versuche nähern sich der Formel 2 ($C_{16}H_9PbO_4$) + PbO + 2 aq., welche verlangt :

C	31,4
H	3,2
PbO	54,7
HO	2,9.

6. *Aethylverbindung.* — Das neutrale Kalisalz zersetzt sich mit Jodäthyl beim Sieden in zugeschmolzenen Röhren leicht. Man erhält nach der Trennung vom Jodkalium, dem Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls, Rectificiren, Schütteln des Rectificats mit Silber zur Entfernung der letzten Spuren Jod und nochmaligem Destilliren ein Oel von schwach aromatischem Geruch, lichtbrechend, mit einem schwachen gelblichen Stich.

0,2468 Grm. gaben 0,653 CO_2 und 0,1905 HO.

Nach der Formel $C_{16}H_9(C_4H_5)O_4$ verhält sich Rechnung und Versuch wie folgt :

	Rechnung		Versuch
C_{20}	120	72,28	72,12
H_{14}	14	8,43	8,57
O_4	32	19,29	19,31
	166	100,00	100,00.

7. *Benzoylverbindung.* — Aequivalente Mengen von getrocknetem neutralem Kalisalz und Benzoylchlorid gaben, allmälig mit einander vermischt, eine etwas breiige Masse, die mit verdünnter Sodalösung gewaschen und dann destillirt wurde. Nachdem die letzten Spuren Wasser entwichen waren, ging in Streifen ein schweres Oel über, in welchem sich bald Nadeln ausschieden. Sie schienen Benzoësäure zu sein und von einer theilweisen Zersetzung der Verbindung herzurühren. Der Geruch ist aromatisch, benzoëähnlich. Diese und die vorige Verbindung gaben in wenig Aether gelöst und mit concentrirter alkoholischer Kalilösung versetzt wieder Ausscheidungen des neutralen Kalisalzes.

8. *Das aus den Salzen abgeschiedene Oel.* — Es wurde in gröfserer Menge aus dem neutralen Kalisalz mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden, mit Wasser wiederholt gewaschen und rectificirt. Zuvor wurde es so getrocknet, dafs es, während ein Strom Wasserstoff darüber strich, so lange auf 150 bis 160° in einer Retorte erhalten wurde, als sich noch ein Wasseranflug zeigte, dann in eine andere trockene warme Retorte übergefüllt und abgezogen. Das Trocknen mit Chlorcalcium geht darum nicht wohl an, weil das Oel ziemlich viel von diesem Salze auflöst, eine Eigenschaft, die auch das rohe Kreosot zeigt. Man erhielt dann beim Umdestilliren, wobei die ersten, möglicherweise noch Spuren von Wasser enthaltenden Partien ganz entfernt wurden, ein farbloses, wasserklares Oel, welches nochmals mit eingesenktem Thermometer übergezogen wurde.

Die ersten Erscheinungen des Siedens zeigten sich bei 212° C., dann stieg das Thermometer ziemlich rasch auf 219°, wobei ein völliges Kochen statt hatte und die Hauptmenge, während das Thermometer stationär blieb, abdestillirte. Was nach 219° überging wurde getrennt aufgefangen; es war der weit kleinere Theil, nahm später einen Stich ins Gelbe an,

und in der Retorte blieb ein geringer bräunlicher Rückstand. Die Temperatur hatte sich zuletzt um 4 bis 5 Grade erhöht.

Das reine Oel vom Siedepunkt 219° ist völlig farblos, stark lichtbrechend, von der Consistenz des Kreosots, einem, besonders in der Verdünnung sehr angenehmen, fast vanilleartigen, an Perubalsam erinnernden Geruch (der mit dem des Kreosots nicht entfernt etwas gemein hat) und brennend aromatischem Geschmack. Es verändert sich bei langem Aufbewahren sehr wenig und nimmt nur wenn das Gefäfs öfters geöffnet wird einen Stich ins Gelbe an. Das spec. Gewicht wurde bei 13° C. = 1,0994 gefunden. Wiederholtes Erhitzen und Umdestilliren in lufthaltigen Gefäfsen läfst es nicht ganz unzersetzt, wenigstens bleibt in der Regel ein geringer brauner Rückstand in der Retorte und beim Rectificiren eines bei ganz constantem Siedepunkt übergegangenen Oels steigt doch gegen das Ende das Thermometer um mehrere Grade. Es ist nicht löslicher in Wasser als Kreosot, mischbar mit Alkohol, Aether, Eisessig und alkalischen Laugen. In einer Kältemischung wurde es nur dickflüssig, nicht fest. Die Silberlösung reducirt es beim Erwärmen spiegelnd. Mit zweifach-schwefligsauren Alkalien geschüttelt wird es gelb, ohne sich damit zu verbinden. Schüttelt man es aber mit starkem wässerigem Ammoniak, so erstarrt es schnell zu einem voluminösen, in kaltem Wasser schwerlöslichen Krystallbrei. Eben so macht es Ammoniakgas in der kürzesten Zeit krystallinisch erstarren. Diese Verbindung ist jedoch sehr unbeständig; preſst man sie von der ammoniakalischen Flüssigkeit ab, so entläfst sie an der Luft sowohl wie im leeren Raume das Ammoniak und verflüssigt sich nach und nach wieder völlig.

Mit Phenylamin ist das Oel mischbar, ohne zu krystallisiren. Die wässerige Lösung des Oels coagulirt eine filtrirte Eiweifslösung, wenn gleich nicht so schnell wie Kreosotwasser.

Mit wässeriger Eisenchloridlösung geschüttelt nimmt das Oel eine rothbraune Farbe an. Löst man es aber in Alkohol auf und fügt eine alkoholische Eisenchloridlösung hinzu, so erzeugt sich eine prachtvoll grüne Färbung, eine Reaction, die so intensiv und empfindlich ist, dafs sie der der salicyligen Säure mit Eisenchlorid an die Seite gesetzt werden kann. Kreosot verhält sich ebenso.

Löst man festes Aetzkali durch Erwärmen in dem Oel auf, so erstarrt die Masse beim Erkalten schön strahlig krystallinisch, während sie bei Anwendung von Kreosot keine krystallinische Structur zeigt; an der Luft bräunt sie sich. Will man die vorstehend beschriebenen Verbindungen so wie aus Kreosot bereiten, so ist zu berücksichtigen, dafs ihre Löslichkeitsverhältnisse durch den zweiten Bestandtheil des Kreosots dort wesentlich modificirt sind. Läfst man z. B. die warme, im Wasserstoffstrom bereitete Kalilösung in Aether fliefsen, so wird die Masse schnell klumpig fest, etwa wie wenn man geschmolzenes Wachs in Wasser gielst. Der Aether löst in diesem Falle viel zu wenig, und eine langsamere Krystallisation kann nur durch Auflösen in siedendem Alkohol erzielt werden. Allein die Verbindung (das neutrale Kalisalz z. B.) entsteht aus dem reinen Oel sehr schön und mühelos durch Vermischen einer concentrirten ätherischen Lösung desselben mit einer ausreichenden Menge starker alkoholischer Kalilösung. Die geringe Färbung, die die Masse an der Luft annimmt, kann ihr durch Waschen mit kaltem Aether ganz entzogen werden.

Erhitzt man das reine Oel mit Barytwasser oder Barytkrystallen, so verwandelt es sich in eine völlig weifse feste Verbindung, die sich in viel siedendem Alkohol und Wasser löst und sich an der Luft nicht färbt. Eine weingeistige

Lösung des Oels mit Barytwasser versetzt giebt eine krystallinische Ausscheidung *).

Salpetersäure wirkt äufserst heftig auf das Oel; krystallisirte Substitutionsproducte zu erhalten gelang nicht. Die Oxydation geht leicht bis zur Bildung von Oxalsäure. Kocht man in einer Proberöhre einige Tropfen des Oels mit verdünnter Schwefelsäure ein, so nimmt die Flüssigkeit eine kirsch- oder violettrothe Farbe an.

Die Analysen des Oels von verschiedener Bereitung (im Sauerstoffstrome ausgeführt) ergaben :

I.	0,274	Grm.	gaben	0,697	CO_2	und	0,1784	HO.
II.	0,295	„	„	0,7534	„	„	0,2008	„
III.	0,281	„	„	0,7183	„	„	0,189	„
IV.	0,2605	„	„	0,668	„	„	0,1773	„
V.	0,2832	„	„	0,7251	„	„	0,1945	„
VI.	0,221	„	„	0,5672	„	„	0,1516	„
VII.	0,2672	„	„	0,6816	„			

Diese Zahlen bestätigen die in den Salzen angenommene Formel $C_{16}H_{10}O_4$. Man hat in 100 Theilen :

	berechnet		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_{16}	96	69,56	69,37	69,64	69,71	69,93	69,83	69,99	69,56
H_{10}	10	7,24	7,23	7,54	7,47	7,56	7,63	7,61	—
O_4	32	23,20	—	—	—	—	—	—	—
	138	100,00.							

*) Es scheint das saure Barytsalz zu sein.
0,306 Grm. Substanz über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,0985 BaO, SO_3 = 21,15 pC. Baryt.
Die Formel :

$$\left.\begin{matrix} C_{16}H_9BaO_4 \\ C_{16}H_{10}O_4 \end{matrix}\right\} + 2\ aq.$$

verlangt 21,18 pC. BaO.

Bestimmung der Dampfdichte nach Dumas.

Temperatur der Luft	13° C.
Barometer	26″9‴.
Temperatur des Bades beim Zuschmelzen	263°.
Gewichtszunahme des Ballons	1,1152.
Capacität des Ballons	554 CC.
Rückständige Luft nach dem Eindringen des Quecksilbers	1 CC.

$C_{16}H_{10}O_4$
(Condensation auf 4 Vol.)

berechnet	gefunden
4,79	4,98.

Es ist schon erwähnt, dafs öfteres Erhitzen und Destilliren das Oel etwas verändert. Selbst im Wasserstoffstrome hinterlassen dann die reinsten, wassergleichen Substanzen eine Spur eines bräunlichen Rückstandes und der Siedepunkt steigt zuletzt. Diese Partieen für sich aufgefangen zeigen dann häufig einen erhöhten Kohlen- und Wasserstoffgehalt, sind oft gelblich gefärbt und geben Zahlen, die sich der Formel $C_{18}H_{12}O_4$ etwas nähern, so dafs man glauben könnte, es mit einer homologen Substanz zu thun zu haben, wenn dem nicht die Siedepunktsdifferenz und der Umstand widerspräche, dafs diese Oele in Kalisalze übergeführt keine dieser Formel entsprechende Verbindungen liefern. Die Menge dieses später übergehenden Oels ist gering. Sammelt man mehr und rectificirt es nochmals, so kommt es bei etwa 217° ins Sieden und bei 219° destillirt wieder die Hälfte ab, die der Formel $C_{16}H_{10}O_4$ entspricht (Analyse III), so dafs man überzeugt sein kann, dafs diese Kohlenstoff- und Wasserstofferhöhung der letzten Partieen nur Folge einer beginnenden Zersetzung ist.

Man fand in diesen Oelen bei verschiedener Bereitung :

C	70,34	70,60	70,65	71,12	71,30
H	7,94	7,54	7,77	7,88	8,21.

$C_{18}H_{12}O_4$ verlangt C 71,05, H 7,89.

9. *Ammoniakverbindung.* — Es wurde schon bemerkt, dafs wenn man das Oel mit Ammoniakflüssigkeit zusammenschüttelt, das Ganze zu einer Krystallmasse wird. Mit Ammoniakgas verhält es sich eben so, und wenn auch die Verbindung sich an der Luft schnell zersetzt, so kann doch wenigstens die Menge des aufgenommenen Ammoniaks annähernd bestimmt werden. Die in einer U-Röhre befindliche abgewogene Menge Oel wurde, während ein Strom trockenes Ammoniak darüber strich, kalt gehalten und nach dem völligen Festwerden sogleich gewogen. Man erhält eine schöne blätterige Krystallmasse.

I. 2,512 Grm. Oel absorbirten 0,157 Grm. Ammoniak.
II. 2,415 „ „ „ 0,168 „ „

Auf NH_4 berechnet beträgt dieſs : I. 6,60, II. 6,96 pC.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_{16}(H_9, NH_4)O_4 \\ {}_{16}H_{10}O_4C \end{matrix}\right\}$, welche dem sauren Kalisalz entsprechen würde, verlangt 6,14 pC. NH_4. Es scheint jedoch bei diesem Versuche leicht ein Ueberschufs an Gas aufgenommen zu werden, denn wenn man die Verbindung durch gelindes Erwärmen schmilzt, so entwickelt sie rasch etwas Ammoniak; nichtsdestoweniger erstarrt sie, in ein verschliefsbares Gefäfs überfüllt, wieder vollkommen, so dafs das Aussehen allein auf das Gesättigtsein mit Ammoniak nicht schliefsen läfst. Alkohol und Aether lösen die Verbindung sehr leicht, sie konnte aber daraus nicht umkrystallisirt werden. Versetzt man die ätherische Lösung mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali in Weingeist, so entsteht eine Krystallbildung, die bald die ganze Flüssigkeit erstarren macht. Je nach der Menge der hinzugefügten Kalilösung entsteht hierbei entweder das eine oder das andere der beschriebenen Kalisalze. Das Ammoniak entweicht, und trägt man nur so viel Kalilösung ein, dafs die Flüssigkeit noch klar bleibt, so bilden sich nach einiger Zeit vom Boden aus

sehr schöne Krystallbüschel, die dann ein schnelles Fortschreiten der Krystallisation bedingen. Durch Zusatz von viel Kalilösung kann man aber sofort eine breiige Ausscheidung von Krystallen der zweiten Verbindung herbeiführen.

Eine krystallisirte Natronverbindung ist auch auf diesem Wege, wo die Kalisalze so leicht entstehen, *nicht* zu erzielen gewesen. — Die bisher beschriebenen Verbindungen gleichen in ihrer Constitution völlig denen der salicyligen Säure mit den Basen. Eine alkoholische Lösung dieses Oels mit wässerigem Ammoniak versetzt aber gab keinen, dem Azosalicylhydrür entsprechenden festen Körper.

10. *Bromverbindung.* — Brom substituirt den Wasserstoff in dem Oel und bildet damit eine krystallisirte Verbindung. Die Reaction zwischen den beiden Körpern ist sehr heftig und es entwickelt sich eine grofse Menge Bromwasserstoff. Man setzt tropfenweise so lange zu, bis die Farbe ein Vorwalten des Broms zeigt. Es wird eine reichliche Menge Brom gebunden. Am besten operirt man in kleinen Mengen, vertheilt das Oel auf flache Schalen oder Uhrgläser und erwärmt zuletzt, um die Reste des freien Broms und des Bromwasserstoffs zu verjagen. In kurzer Zeit bilden sich in der dicklichen Masse Krystallansätze, oder sie erstarrt von den Rändern aus. Man läfst sie ganz fest werden und krystallisirt sie um. — Sie ist unlöslich in Wasser, aber so löslich in Alkohol und Aether, dafs sie daraus nicht ohne grofsen Verlust wieder erhalten werden kann. Ein besseres Lösungsmittel hierfür ist starke erwärmte Essigsäure. Daraus schiefst sie beim Stehen in einem offenen Kolben in langen feinen asbestartigen, vollkommen weifsen Nadeln an. Sie wurden gut abgepreſst und im luftleeren Raume getrocknet.

Das rohe Kreosot liefert dieses Substitutionsproduct gleichfalls; es erstarrt das Kreosot nach dem Bromiren aber nicht fest, wie das reine Oel, sondern giebt einen schmieri-

gen krystallinischen Brei, aus dem sich durch Abpressen nicht wohl die feinen Krystalle trennen lassen. Löst man aber das Ganze in wenig Essigsäure auf, so scheiden sich über Nacht eine ziemliche Menge der Krystalle aus, die man dann durch Leinwand von den Mutterlaugen trennen und wiederholt umkrystallisiren kann, bis sie farblos erscheinen. Die Krystalle sind weich, backen gedrückt zusammen, schmelzen leicht und erstarren krystallinisch.

I. 0,3116 Grm. gaben 0,327 CO_2 und 0,068 HO.
II. 0,400 „ „ 0,408 „ „ 0,089 „ .
III. 0,285 „ „ 0,3978 Bromsilber.
IV. 0,2992 „ „ 0,4165 „

Diesen gefundenen Mengen entspricht sehr gut die Formel $C_{32}(H_{15}Br_5)O_8$, das ist die Formel des Oels $C_{16}H_{10}O_4$ zweimal genommen und darin 5 Aeq. Wasserstoff durch Brom vertreten.

	berechnet		(Aus reinem Oel) I. u. III.	(Aus Kreosot) II. u. IV.
C_{32}	192	28,61	28,62	27,83
H_{15}	15	2,22	2,42	2,47
Br_5	400	59,61	59,37	59,24
O_8	64	9,56	—	—
	671	100,00.		

11. *Chlorverbindung.* — Bringt man in einen mit Chlor gefüllten Kolben etwas von dem reinen Oel, so erwärmt es sich, das Chlor verschwindet und an seine Stelle tritt Salzsäure. Anfänglich nimmt dabei das Oel eine bläulich-violette Farbe an, bringt man wieder Chlor hinzu, so wird es gelbbraun und dickflüssig. Da wo das Oel in dünnen Schichten am Kolben haftet, zeigen sich bald Krystalle; die übrige Masse erstarrt nach etwa 24 Stunden. Aus Essigsäure umkrystallisirt gleichen sie im Aeufseren der Bromverbindung. Vielleicht sind die farblosen Nadeln, die man bei der Darstellung des Hexachlorxylons in kleiner Menge erhält, auch

diese Verbindung *). Der Chlorgehalt der Substanz entspricht der Formel $C_{16}(H_7Cl_3)O_4$.

0,2754 Grm. gaben 0,501 Grm. Chlorsilber = 44,97 pC. Die Formel verlangt 44,10 pC.

II.

Mehrere der Eigenschaften des im vorigen Abschnitt beschriebenen Oels und seine Zusammensetzung fordern zunächst zu einem Vergleiche auf mit dem als Guajacylhydrür (Guajacol, guajacylige Säure) beschriebenen Producte der trockenen Destillation des Guajakharzes. In der That ist das in dem Kreosot enthaltene, mit Basen verbindbare Oel kein neuer, oder ganz unbekannter Körper. Es ist identisch mit dieser guajacyligen Säure, die erhaltenen Verbindungen sind nichts anderes als guajacyligsaure Salze, der Holztheer-Kreosot mufs als eine ähnliche Verbindung angesprochen werden. Was diesen Ausspruch etwas modificiren könnte, ist weiter unten angeführt. Dieser Abschnitt enthält einige Versuche mit den Destillationsproducten des Guajakharzes, die um hierfür den Beweis zu liefern nöthig schienen **). Den Beschreibungen über die Erscheinung bei

---

*) v. Gorup-Besanez, diese Annalen LXXXVI, 248. Die gechlorten Xylone von v. Gorup-Besanez verhalten sich, wenn man die von Gerhardt (Lehrbuch III, 29) dafür vorgeschlagenen Formeln annimmt, zu der Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ wie die gechlorten Hydrochinone zu dem noch nicht dargestellten zweisäurigen Alkohol der Phenylreihe:

$C_{12}H_8O_4$	=	H_2	+	$C_{12}H_6O_4$; davon abgeleitet	$C_{12}(H_2Cl_4)O_4$
Zweisäuriger Alkohol der Phenylreihe.				Hydrochinon.	4fach-gechlorten Hydrochinon.
$C_{16}H_{10}O_4$	=	H_2	+	$C_{16}H_8O_4$ " "	$C_{16}(H_4Cl_4)O_4$
					Formel d. Hexachlorxylons nach Gerhardt.

**) Die Literatur, auf die wir zum Vergleiche zu verweisen haben, ist:

der Destillation des Guajakharzes ist nichts hinzuzufügen. Bei der ersten Rectification des Rohproductes ging anfangs mit viel Wasser das flüchtige, specifisch leichte sogenannte Guajacen (Guajol) fort, später folgte ein Oel von der Consistenz und dem Lichtbrechungsvermögen des Kreosots, weiterhin wurde das Destillat immer dickflüssiger, die letzten Partieen erstarrten endlich krystallinisch; sie enthalten das sogenannte Pyroguajacin. In dieser Periode bildete sich wieder etwas Wasser.

Das Guajacen wurde gesondert aufgefangen und der Rest in drei Partieen abgenommen. Diese, anfangs nur gelblich gefärbt, wurden bald röthlich, in einigen Tagen fast undurchsichtig dunkelroth. Die erste Partie ist noch sehr guajacenhaltig, die zweite, der Menge nach gröfste, besteht vornehmlich aus Guajacol, die letzte dickflüssige scheint Pyroguajacin gelöst zu enthalten. Zu den nächsten Versuchen wurde die zweite benützt.

Dieses rohe Guajacol ist schwierig zu reinigen. Sobrero destillirt wiederholt um und nimmt das Product von 210° für das reinste. Pelletier und Deville reinigen das Rohproduct so, wie man das Kreosot reinigt, und auch Völckel unterwirft es einer ähnlichen Behandlung, die vornehmlich in einer Einwirkung von Kalilauge in der Siedehitze besteht, worauf mehrmals rectificirt wird. Diese wurde auch probeweise mit einigen Unzen rohen Guajacols wiederholt, allein das Product hatte nicht ganz die Eigenschaften wie desjenige, welches wir nach dem beim Kreosot befolgten Princip dargestellt haben.

Pelletier und Deville, Journ. für pract. Chemie XXXIII, 316; diese Annalen LII, 402; Sobrero, diese Annalen XLVIII, 19; Völckel, diese Annalen LXXXIX, 345; Ebermayer, chem. Centralblatt 1854, S. 689.

Wir bereiteten wieder zuerst das Kalisalz und schieden aus der möglichst gereinigten Verbindung das Oel ab. Aber die bei dem Kreosot angewandte Methode, die dort verhältnifsmäfsig leicht ein sehr schönes Präparat erzielen läfst, liefert beim Guajacol viel schwieriger ein solches. Die rohe Kalisalzmasse, die man in einer Wasserstoffatmosphäre zunächst allerdings unschwer erhält, wird an der Luft so überaus schnell grün und blau, dafs damit sehr schlecht zu operiren ist. Nach vielfachen vergeblichen Bemühungen, sie in der früher beschriebenen Weise zu reinigen, mufste diese Methode hier aufgegeben werden. Ein anderer Weg dagegen führte besser zum Ziele. Er besteht darin, dafs man sich zuerst die Ammoniakverbindung verschafft und diese durch Kali zersetzt. Das durch mehrmalige Destillation oder nach dem Verfahren von Völckel vorläufig gereinigte Oel wurde zuerst durch Schütteln mit starker Ammoniakflüssigkeit in die feste Ammoniakverbindung verwandelt. Sehr schnell erhält man hierbei eine voluminöse, nur sehr wenig gefärbte Krystallmasse; diese wurde schnell zwischen Leinwand und Papier in der Presse scharf abgepreſst. Sie erscheint fast weifs. Unmittelbar darauf wurde sie in wenig warmem Aether gelöst und die wieder erkaltete Lösung mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung in einem weithalsigen, luftdicht verschliefsbaren Gefäfs zersetzt. In wenig Augenblicken erstarrte das Ganze unter starker Ammoniakentwickelung zu einer festen weifsen Krystallmasse, die nun wieder schnell abgepreſst, mit Aether gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wurde.

Man findet manchmal, dafs das durch die Operation des Destillirens nur oberflächlich gereinigte Guajacol beim blofsen Schütteln mit Ammoniakflüssigkeit nicht immer gleich erstarrt. Manchmal stellt sich die Krystallisation erst beim längeren Stehen ein, aber sie wird jedesmal schnell erhalten, wenn

man das Oel mit Ammoniakgas behandelt. Nach kurzem Durchleiten fängt die Bildung der festen Verbindung an, die rasch zu Ende schreitet. Mit solcher Ammoniakverbindung ist dann ziemlich leicht zu operiren.

Das rohe Guajacol färbt sich mit überschüssigen Aetzalkalien an der Luft sehr rasch grün und braun, mit alkalischen Erden blau. Reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, zerstören diese Farbe sogleich, oder hindern ihr Auftreten, wenn sie gleich im Anfang zugesetzt waren. Dasselbe thut auch Ammoniak unter diesen Umständen, und deßhalb bleibt bei solchem Verfahren, wo man eine von Ammoniak ganz umgebene Masse schafft, die Kaliverbindung ganz farblos. Sehr schön wird sie, wenn man mit wässerigem Ammoniak bereitete Verbindung verwandte, wo die verunreinigenden Nebenbestandtheile mit dem Ueberschuſs der Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen werden. Es nimmt dann das Kalisalz beim Herausnehmen aus dem Glase nur eine geringe röthliche Färbung an, diese geht beim nachherigen Auswaschen mit Aether in Lösung und durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird ein blendend weiſses Salz erhalten. Es ist schon bei der Beschreibung der Ammoniakverbindung aus dem Kreosotöl erwähnt, daſs je nach der Menge des Kali's, was man zur Zersetzung anwandte, das eine oder das andere der beiden Kalisalze erhalten wird. Auch bei dieser Darstellung fand sich das bestätigt. Bei Zusatz von nur so viel Kalilösung, daſs die Flüssigkeit noch klar blieb, krystallisirte das saure Salz.

I. 0,4285 Grm. gaben 0,1168 schwefelsaures Kali.
II. 0,3386 „ „ 0,0923 „ „

$C_{32}H_{19}O_7$, KO + 2aq.

	berechnet	I.	II.
KO	14,15	14,74	14,75.

Mit einer zur völligen Zersetzung ausreichenden Kalimenge vermischt erstarrte das Ganze sofort zu einem Krystallbrei des neutralen Salzes.

I. 0,297 Grm. gaben 0,125 schwefelsaures Kali.
II. 0,313 „ „ 0,132 „ „
III. 0,800 „ „ 0,3326 „ „

$C_{16}H_9O_3$, KO + 4 aq.

	berechnet	I.	II.	III.
KO	22,17	22,76	22,80	22,48.

Ein anderes gutes Reinigungsverfahren für das Guajacol besteht darin, dafs man das Rohproduct mit mäfsig starker Ammoniakflüssigkeit öfters durchschüttelt, die stark gefärbte Lauge abzieht, das Oel abwascht und dann etwa viermal rectificirt. So vorbereitet wird dasselbe auch bei langem Aufbewahren nur mehr schwach röthlich; man löst es hierauf in etwa dem gleichen Volum Aether und vermischt es mit einem kleinen Ueberschufs der sehr concentrirten alkoholischen Kalilösung. Die Verbindung (das neutrale Salz), die sich sogleich ausscheidet, anfänglich farblos, wird an der Luft zwar etwas mifsfarbig, läfst sich aber durch Waschen mit Aether wieder vollkommen weifs herstellen, und endliches Umdestilliren aus Alkohol liefert sie von derselben äufseren Reinheit, wie die vorigen Salze. Die Mutterlaugen von allen diesen Operationen enthalten noch viel Oel. Man sammelt, zersetzt und verarbeitet sie in derselben Weise wieder, wie auch schon beim Kreosot erwähnt ist.

Das nach einer dieser Methoden gewonnene Kalisalz wurde in Wasser gelöst, mit Oxalsäure oder verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das abgeschiedene Oel gewaschen, getrocknet und rectificirt. Es war ganz farblos, vom reinsten angenehmsten Geruch (alle anderen Beobachter bezeichnen den Geruch ihrer gereinigten Präparate als wenn auch nicht ganz unangenehm, doch an Kreosot erinnernd; er hat

aber bestimmt nichts davon) und zeigte äufserlich so vollständig die gleichen Eigenschaften und das Verhalten wie das aus Kreosot gewonnene, dafs man einen Zweifel über die Identität beider Producte nicht haben zu können schien. Allein nichtsdestoweniger waltet ein Unterschied ob, der hervorgehoben werden mufs. Er besteht darin, dafs während das Product aus Kreosot bei einer nicht viel niedrigeren Temperatur als 219° ins volle constante Kochen kommt und bei dieser die Hauptmenge des Oels abdestillirt, das Product aus Guajak oft schon bei 203° ins Sieden geräth und in einiger Menge abdestillirt. Dann wird das Thermometer bei 210 bis 212° einigermafsen stationär und steigt weiterhin allmälig auf 220 bis 223 bis 225 bis 230°. Dasselbe beobachtete auch Völckel. „Erst über 200° tritt das eigentliche Kochen ein. Es geht nun bei fortwährendem Steigen des Thermometers das Guajacol über, und zwar ungefähr $^1/_3$ bei 203 bis 210°, die Hälfte von 210 bis 220°, der Rest von 220 bis 230°“ (diese Annalen LXXXIX, 352).

Fängt man diese Portionen gesondert auf, so findet man einen erheblichen Unterschied in der Dichte und Zusammensetzung. Die von niederem Siedepunkte haben eine gröfsere Dichte und sind kohlenstoff- und wasserstoffärmer, als die von höherem Siedepunkt, die ein geringeres spec. Gewicht zeigen.

Partie von	210°	.	(bei	13° C.)	spec.	Gew.	=	1,1171
„	„	216 bis 218°	„	„ „	„	„	„	1,1162
„	„	218°	„	„ „	„	„	„	1,1115
„	„	220°	„	„ „	„	„	„	1,0894
„	„	220 bis 225°	„	„ „	„	„	„	1,0900.

Völckel fand bei seinem Guajacol:

Partie von	203 bis 210°			spec.	Gew.	=	1,119
„	„	210 „ 220°		„	„	„	1,116
„	„	220 „ 230°		„	„	„	1,091.

Im Folgenden sind nur die Analysen der bei verschiedenen Temperaturen abgenommenen Partieen zusammengestellt und die gefundenen Zahlen verglichen mit denen früherer Beobachter.

a. *Partie von 205 bis 210°.*

I. 0,3689 Grm. gaben 0,9195 CO_2 und 0,2296 HO.
II. 0,3716 „ „ 0,9257 „ „ 0,2331 „

	I.	II.	Formel des Guajacylhydrürs von Deville u. Pelletier	
C	67,97	67,93	C_{14}	67,74
H	6,91	6,96	H_8	6,45
O	25,11	25,11	O_4	25,81
	100,00	100,00		100,00.

b. *Partie von 216 bis 218°.*

I. 0,3682 Grm. gaben 0,9247 CO_2 und 0,2225 HO.
II. 0,2765 „ „ 0,6970 „ „ 0,1784 „

	I.	II.	Sobrero, Mittel von 4 Analysen von 210°	Völckel 203-210°	Völckel 210-230°	Formel v. Sobrero u. Völckel berechnet	
C	68,49	68,73	68,81	68,84	68,88	C_{15}	68,70
H	6,71	7,16	6,81	6,66	6,97	H_9	6,87
O	24,83	24,18	24,38	24,50	24,15	O_4	24,43
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00.

c. *Partie von 219 bis 220°.*

I. 0,2931 Grm. gaben 0,7509 CO_2 und 0,2008 HO.
II. 0,3774 „ „ 0,966 „ „ 0,253 „

	I.	II.	Völckel 220 bis 230°		berechnet	
C	69,86	69,80	69,06	69,17	C_{16}	69,56
H	7,61	7,44	7,60	7,59	H_{10}	7,24
O	22,52	22,76	23,34	23,24	O_4	23,20
	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00.

Mit dem Guajacol haben ferner Sobrero (diese Annalen XLVIII, 25) und Deville (l. c.) Bestimmungen der Dampfdichte ausgeführt.

Sobrero	Deville	berechnet $C_{16}H_{10}O_4$
4,900	4,49	4,79.

Der gelblich gefärbte Rest endlich, der zuletzt (230°) abdestillirte, gab Zahlen, wie sie sich bei den letzten Partieen des Kreosotproductes auch herausgestellt hatten. Man erhielt C 70,65, H 7,77.

Jeder der früheren Bearbeiter dieses Gegenstands hat für sein Product eine andere Formel aufgestellt, und so wurden nach einander die Formeln :

$C_{14}H_8O_4$ Deville u. Pelletier,
$C_{15}H_8O_4$ Völckel,
$C_{15}H_9O_4$ Sobrero, in Vorschlag gebracht.

Es ist mehr als wahrscheinlich, dafs von *diesen* Formeln nur eine der Zusammensetzung einer reinen Verbindung entspricht und das ist die von Deville und Pelletier. Sobrero's und Völckel's Formeln müfsten, um zulässig zu sein (und liefs, sich das anders mit den Bestimmungen der Dampfdichte vereinen) wohl verdoppelt werden. Die von Deville und Pelletier auch zweimal genommen gäbe $C_{28}H_{16}O_8$, die von Sobrero auch zweimal genommen gäbe $C_{30}H_{18}O_6$, die früher für das Product aus Kreosot gefundene gäbe $C_{32}H_{20}O_8$. Man sieht, das ist das Fortschreiten einer homologen Reihe. Und wenn man die Analysen der Producte, die bei verschiedenen Temperaturen abdestillirt sind, vergleicht, so mufs man sich sagen, dafs man es hier wahrscheinlich mit Gemischen von zwei unter einander homologen Substanzen zu thun hatte.

Die Bildung solcher, aus homologen Verbindungen bestehenden Rohproducte bei trockenen Destillationen ist aber bekanntlich ein sehr häufiger Fall. Nehmen wir an, er trete bei der trockenen Destillation des Guajaks auch ein und es bilde sich nur z. B. gleichzeitig eine kleine Menge Furfurol

[und man weifs, dafs dieses als das Product trockener Destillationen entstehen kann *)], ein Körper, der nach der gegebenen Formel $C_{16}H_{10}O_4$ mit dem Guajacol homolog wäre :

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_4O_4 \\ C_{16}H_{10}O_4 \end{matrix}\right\} = \text{Furfurol} \Big\} \text{Differenz } C_6H_6,$$

so wird eine kleine Menge hinreichen, Siedepunkt und Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt herabzudrücken, das spec. Gewicht dagegen zu erhöhen (das spec. Gewicht des Furfurols ist z. B. 1,168). Das Furfurol verändert sich sehr rasch an der Luft, wird röthlich, endlich braun und undurchsichtig, eine Erscheinung, die in ihrer Weise die Producte der Guajakdestillation auch in hohem Grade zeigen. Es wird aber fast unmöglich hintanzuhalten sein, dafs gewisse Mengen eines solchen homologen Körpers, der höchst wahrscheinlich ganz entsprechende Verbindungsverhältnisse zeigen wird, nicht auch in Salze, wie die hier benutzten des Kali's und Ammoniak's, mit übergehen, und so wird einzig eine Trennung durch die Verschiedenheit der Siedepunkte übrig bleiben. Dafs diese möglich ist, ergiebt sich aus dem Mitgetheilten.

Die Kaliverbindungen, so sehr sie in allen anderen Stücken denen aus Kreosot dargestellten gleichen, zeigen einen bis zu 0,6 pC. gröfseren Gehalt an Base, wie das nach solcher Annahme auch der Fall sein müfste. So geben ferner die Producte von niedrigerem Siedepunkt, oder das nach Völckel gereinigte mit Brom ein den Eigenschaften nach ohne Analyse geradezu von dem früher beschriebenen ununterscheidbares Substitutionsproduct, welches aber in der Zusammensetzung von jenem im Sinne dieser Annahme auch abweicht.

*) Man erhält es bei der trockenen Destillation des Holzes neben Kreosot, und dieses ist eine Guajacolverbindung.

I. 0,300 Grm. gaben 0,270 CO_2 und 0,0557 HO.
II. 0,303 „ „ 0,446 Bromsilber.
III. 0,329 „ „ 0,487 „

	I.	II.	III.	$C_{16}H_{12}Br_2O_6$
C	24,54	—	—	28,61
H	2,06	—	—	2,22
Br	—	62,63	62,98	59,61.

Man kann in diesem Betracht sagen, dafs es leichter ist, aus Kreosot die reinen Verbindungen des Oels $C_{16}H_{10}O_4$ und dieses selbst darzustellen, als aus den Destillationsproducten des Guajaks, welches ohne Frage ein viel complicirteres Gemisch ist, als das Kreosot.

Wie dem auch sein mag, es ist fürs erste bewiesen, dafs die aus dem Kreosot und den rohen Guajakdestillaten darstellbaren Verbindungen mit Basen bei der Zersetzung eigenthümliche Oele liefern, von welchen die Partieen, die bei 219 bis 220° abdestilliren, identisch sind und der Formel $C_{16}H_{10}O_4$ entsprechen. Ist diese Formel die richtige, so kann der Körper als homolog mit dem Furfurol betrachtet werden, während er mit dem Alkohol der Anissäure isomerisch ist. Die Differenz der Siedepunkte, 219° als den unserer Verbindung angenommen, würde einem solchen Verhältnifs entsprechen. Für das Furfurol $C_{10}H_4O_4$ ist der Siedepunkt von mehreren Beobachtern bestimmt. Fownes fand 161, Cahours 162, Stenhouse 168°. Legt man die Bestimmung von Cahours als die mittlere zu Grunde, so müfste nach Kopp's wichtigem Gesetz, welchem nach sich der Siedepunkt mit dem Eintritt von C_2H_2 um 19° erhöht, der Siedepunkt von $C_{16}H_{10}O_4$ $162 + 3 \times 19 = 219°$ betragen.

Auch die übrigen Eigenschaften der Substanz machen es nicht gerade unwahrscheinlich, dafs diese Homologie eine mehr als äufserliche sei. Ein Analogon des für das Furfurol characteristischen Furfurins konnte jedoch nicht erhalten

werden. Das Furfuramid läfst sich, wenn auch nicht seiner Constitution, doch seiner leichten Entstehungsweise nach einigermafsen mit den Ammoniakverbindungen des Guajacols parallelisiren.

Im Uebrigen sind die Verbindungen des Furfurols und seine Abkömmlinge noch nicht untersucht. Die des Guajacols mit Basen sind so constituirt, wie die der salicyligen Säure. In so weit ist der Name Guajacylhydrür, den zuerst Deville gebrauchte, nicht unpassend.

Fassen wir zum andern noch kurz die Resultate im Allgemeinen zusammen, zu denen man bei der Untersuchung der Destillationsproducte des Guajaks gelangt, so sind sie folgende:

Das Rohproduct enthält neben dem flüchtigen Guajacen und dem krystallinischen Pyroguajacin wahrscheinlich zwei homologe Oele, davon das eine die Formel $C_{16}H_{10}O_4$ besitzt und das andere durch $C_{14}H_8O_4$ sich ausdrücken läfst, das ist die Formel Deville's.

Was Völckel und Sobrero untersucht haben, kann nicht wohl etwas anderes sein, als ein Gemenge dieser beiden Körper; nur die von Völckel analysirte Partie, bei 220° abgenommen, ist ein ziemlich reines Product gewesen.

Die Menge, in der diese homologen Körper gebildet werden, mag abhängig sein von der Beschaffenheit des Harzes sowohl, wie von der Temperatur, bei der man destillirt.

Das hier untersuchte Oel wurde durch Destillation aus einem eisernen Cylinder erhalten, wobei zuletzt die Temperatur eine sehr hohe war. Man fand bei wiederholten Operationen die Menge der Oele von höherem und niederem Siedepunkt etwas wechselnd; durchschnittlich scheinen sie sich übrigens in ziemlich gleichen Quantitäten zu bilden. Beim blofsen wiederholten Rectificiren des durch einmalige Destillation etwas gereinigten Rohproducts, von dem man

schon früher alles spec. leichte Oel (Guajacen) abgenommen hat, geht noch bis zum Siedepunkt 200° beinahe ein Oel über, welches von diesem Guajacen enthält.

Dieses Oel, im Aeufseren den späteren Partieen ganz ähnlich und nur bei grofser Uebung einen geringen Nebengeruch (von Guajacen herrührend) verrathend, kann defshalb bei der Analyse wieder höhere Procentgehalte von Kohlenstoff und Wasserstoff liefern, als die folgenden Antheile*). Von dieser Verunreinigung mit Guajacen kann man das Oel nur durch Ueberführen in eine feste Verbindung mit Kali oder Ammoniak und Abscheiden aus dieser ganz befreien.

Die folgenden Partieen entsprechen sehr gut der Formel Deville's, färben sich ganz schwach an der Luft, verbinden sich mit Alkalien und Ammoniak, haben einen fast etwas milderen Geruch, in allen übrigen Eigenschaften aber mit der Verbindung $C_{18}H_{10}O_4$ so viel Aehnliches, wie nur etwa Aethyl- und Methyl-, Phenyl- und Kressylalkohol. Es wurde von diesem Oel auch das neutrale Kalisalz dargestellt.

I. 0,3064 Grm. gaben 0,132 schwefelsaures Kali.
II. 0,361 „ „ 0,152 „ „
III. 0,742 „ „ beim Trocknen 0,136 HO ab.
IV. 0,809 „ „ „ „ 0,1496 „ „

	berechnet		I. u. III.	II. u. IV.
$C_{14}H_7O_3$	115	—	—	—
KO	47,2	23,81	23,30	23,37
4 HO	36	18,16	18,31	18,49
	198,2.			

0,356 Grm. getrocknete Salz gab 0,189 schwefelsaures Kali.

*) So fand man z. B. in einem Oel, abgenommen zwischen 180 und 200°, dickflüssig wie die späteren Partieen und mit Ammoniak erstarrend, C 70,76, H 7,48, was sich der Zusammensetzung eines Gemisches von 2 ($C_{14}H_8O_4$) + $C_{10}H_8O_2$ nähert.

	berechnet	gefunden
$C_{14}H_7O_3$	—	—
KO	29,09	28,73.

Hierauf folgt ein Destillat, der Menge nach das gröfste, was die Zahlen Sobrero's und Völckel's liefert und woraus sich $C_{15}H_9O_4$ berechnen läfst. Natürlich ist die Abstufung der äufseren Eigenschaften und des Verhaltens so gering, dafs sie nicht ohne Analyse wahrgenommen werden kann. Schon die Formel dieses Oels deutet auf ein Gemenge. Es ist $C_{15}H_9O_4 = \frac{C_{14}H_6O_4 + C_{16}H_{10}O_4}{2}$.

Endlich wird der Siedepunkt bei 219° wieder sehr constant und dann erhält man vornehmlich den Körper $C_{16}H_{10}O_4$, der durch Abscheidung aus der Kaliverbindung am reinsten dargestellt werden kann. In diesem Zustande besitzt er keinen fremden Nebengeruch, wird an der Luft nicht röthlich, höchstens erhält er einen gelblichen Stich, und liefert mit Leichtigkeit alle die schon beschriebenen Verbindungen, die sich auch aus Kreosot erhalten lassen.

Man könnte, um Verwechslungen zu vermeiden, dieses Oel Kreosot nennen und das andere als Guajacol unterscheiden. Beide sind endlich homolog mit dem Furfurol.

Es ist klar, dafs das Auftreten so mannichfaltiger Producte, wie diese beiden homologen Oele, des Guajacens und des Pyroguajacins, in einer eigenthümlichen Zusammensetzung des Guajakharzes begründet sein mufs.

Gewifs hat dieses Harz mit den eigentlichen Harzen nicht mehr gemein, als etwa die Jalappenharze auch, die sich als wahre Glucoside herausgestellt haben, die unter einander homolog sind. Um zu einer vollständigen Einsicht in die Natur der hier beschriebenen Producte zu gelangen, wäre daher eine nähere Untersuchung dieses Rohmaterials von grofsem Belang.

Es bleibt uns nach den vorstehenden Erörterungen noch die Frage zu berühren übrig, wie das Kreosot seiner Zusammensetzung nach aufzufassen sei. Die am häufigsten ausgesprochene Meinung ist, dafs das Holztheer-Kreosot Phenylalkohol enthalte. Dem Einwand, dafs wir in dem aus Kreosot abgeschiedenen Product eine, möglicherweise phenylartige Substanz untersucht haben könnten, glauben wir vor Allem dadurch begegnen zu können, dafs das reine Oel aus dem Guajakharz, welches sich mit dem aus Kreosot gewonnenen als identisch erwies, auf eine Weise dargestellt worden war, welche die Einmischung von Phenylalkohol ganz ausschliefst, indem dieser sich in Ammoniak löst, ohne zu krystallisiren, und also hätte abgetrennt werden müssen.

Die Analysen des Kreosots zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Chemikern ausgeführt scheinen zunächst zu beweisen, dafs die Zusammensetzung desselben sehr wechseln könne. Man hat gefunden :

	Ettling		v. Gerup-Besanez*)	Deville			Völckel		
C	75,72	74,53	75,21	72,30	71,92	72,54	72,48	72,53	72,35
H	7,80	7,83	7,92	7,60	8,16	7,60	7,04	7,10	7,16
O	16,48	17,60	16,87	20,10	19,92	19,86	20,48	20,37	20,49
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Unser Material, ohne andere Behandlung als die des Rectificirens im Wasserstoffstrom aufgefangen zwischen 205 und 210°, gab :

0,2235 Grm. gaben 0,6110 CO_2 und 0,163 HO.

In 100 Theilen :

C	74,57
H	8,09
O	17,34
	100,00.

*) Mittel aus 8 Analysen. Diese Annalen XCVI, 56.

Diese Zahlen kommen denen von Ettling und v. Gorup-Besanez am nächsten, und die Analysen dieser Chemiker sind nicht mit Präparaten angestellt, die nach dem Verfahren von Völckel (einer langwierigen Behandlung mit Kalilauge in der Siedehitze) „gereinigt" worden waren. Alle Beobachter stimmen wenigstens in der Beschreibung der physikalischen Eigenschaften, der Art des Destillirens, des Siedepunkts, gewisser Löslichkeitsverhältnisse und einiger mehr oder minder characteristischen Reactionen so weit überein, dafs, wenn auch das Kreosot je nach der Art der Reinigung in den Fabriken etwas abweichende Zahlen bei der Analyse geben kann, es doch im Wesentlichen eine ziemlich constant zusammengesetzte Substanz zu sein scheint.

Die Erfahrungen, dafs die Analysen allein hier nicht immer durchaus mafsgebend sind, sind bei anderen Körpern ähnlicher Art überdiefs zahlreich genug, um auf diesen Punkt nicht mehr Gewicht zu legen, als er verdient *).

Diese Beweise scheinen allein nicht zureichend, wenn man dem Kreosot eine bestimmte chemische Individualität absprechen wollte, wäre das Gegentheil nicht überdiefs aus den Arbeiten v. Gorup-Besanez und Völckel's genügend ersichtlich.

Das Buchentheer-Kreosot ist bestimmt nicht unreiner Phenylalkohol, wie Gmelin (Handbuch) und Städeler (diese Annalen LXXVII, 35) glaubten, es ist auch nicht entfernt zu verwechseln mit dem Steinkohlentheer-Kreosot, das

*) Man vergleiche z. B. nur, mit wie abweichenden Resultaten der Phenylalkohol von ausgezeichneten Chemikern schon analysirt wurde:

	berechnet	Gerhardt	Laurent	Gerhardt	List u. Limpricht	Stenhouse
C_{12}	76,59	74,5	77,13	75,77	74,00	76,45
H_6	6,38	6,9	6,64	6,67	6,80	7,77
O_2	17,03	—	—	—	—	—

nach Williamson und Fairlie vornehmlich aus dem Kresylalkohol $C_{14}H_8O_2$ besteht, sondern es ist eine Verbindung des Körpers $C_{18}H_{10}O_4$, die wahrscheinlich den Salzen desselben mit unorganischen Basen entspricht.

Mehr als dieser allgemeine Schluſs aber läſst sich zunächst nicht aussprechen, denn es war nicht möglich, die Verbindung des zweiten Radicals, welches im Kreosot wahrscheinlich vorhanden ist, ganz rein zu isoliren.

Durch Kalihydrat läſst sich der Körper $C_{18}H_{10}O_4$ nicht so vollständig abscheiden, daſs man den anderen Bestandtheil des Kreosots unvermischt übrig behielte. Das verhindert in diesem Falle die groſse Löslichkeit dieses Salzes in dem, diesen zweiten Bestandtheil enthaltenden Mutterlaugen. Man kann von diesen den Aether abdestilliren, sie mit Schwefelsäure zersetzen und erhält nach dem Rectificiren ein Oel, im Geruch dem Kreosot noch sehr ähnlich, welches bei wiederholter Behandlung mit Kali wieder neue Mengen Salz liefert und so noch bei der dritten Operation. Diese aus den Mutterlaugen durch öftere Behandlung solcher Art gewonnenen Oele nehmen oft an der Luft eine grüne Farbe an, die bei wiederholter Rectification wieder verschwindet, und der Geruch ändert sich endlich ziemlich wesentlich. Der Siedepunkt wird niedriger und das Oel dünnflüssiger. Allein es war eine vergebliche Mühe, ein Product von gleichen Eigenschaften zu erhalten, oder ein solches, in dem durch alkoholische Eisenchloridlösung nicht noch Guajacol nachzuweisen gewesen wäre.

Wenn man das Kreosot mit Kalium behandelt, wie das im Eingange dieser Abhandlung beschrieben ist, so dunstet in dem Gasstrom eine kleine Menge eines völlig farblosen Oels ab, welches vom Kreosot in einigen Eigenschaften sich merklich unterscheidet. Man kann bei der Verarbeitung gröfserer Mengen Kreosot leicht mehrere Gramme desselben

sammeln. Es ist farblos, etwas dünnflüssiger als Kreosot und hat einen dem Phenylalkohol ziemlich verwandten Geruch. An der Luft wird es allmälig röthlich, mit Chlorcalcium getrocknet, davon abgegossen und für sich rectificirt zeigt es bei 160° ein schwaches Sieden, das Thermometer erhebt sich rasch und wird bei 193° stationär. Zwischen 193 und 195° destillirte der gröfste Theil über. Er zeigte die Zusammensetzung:

C	75,34	75,46
H	8,78	8,83
O	15,88	15,71,

die nahe genug der Formel $C_{11}H_8O_2$ entsprechen würde.

Allein es mangeln alle Garantieen der Reinheit dieses Oels, und die kleinen zu Gebote stehenden Mengen erlaubten keine weiteren Versuche. Mit Kalihydrat gab es übrigens keine feste Verbindung mehr, wie Kreosot; alkoholische Eisenchloridlösung färbte es noch sehr intensiv grün.

Wir übergehen alle anderen angestellten Versuche, die vorliegende Frage zu lösen, da sie kein Resultat gegeben haben.

Die Destillation des Kreosots mit Kalk, die ein aromatisches Product, leichter als Wasser, von sehr unbeständigem Siedepunkt und wechselnder Zusammensetzung zur Folge hat (Völckel, diese Annalen LXXXVII, 306, und v. Gorup-Besanez, diese Annalen LXXXVI, 256), wird in diesem Betracht auch wenig Aufschlufs geben können. Dieses Oel (es hat Aehnlichkeit mit dem Kapnomor Reichenbach's, das Völckel später auch untersucht hat und nach ihm $C_{20}H_{11}O_2$ ist; diese Annalen LXXXVI, 100) wird ein Gemenge sein von den Zersetzungsproducten des Körpers $C_{16}H_{10}O_4$ und denen des zweiten Bestandtheils mit dem Kalk. Wir könnten, wenn es einen Werth hätte, die Analysen dieser Flüssigkeit noch um eine vermehren, die ziemlich dieselben Zahlen ergab,

wie sie v. Gorup-Besanez erhalten hatte. Der Verlauf der Erscheinungen hingegen entsprach der Beschreibung Völckel's.

So wenig sich daher vorläufig die Zusammensetzung des Kreosots in einer bewiesenen Formel wiedergeben läfst, so geht doch aus den mitgetheilten Versuchen so viel hervor, dafs man durch langes Kochen mit Kalilauge das Kreosot wohl zersetzen, aber nicht reinigen kann, wie Völckel empfiehlt und wovon sich v. Gorup-Besanez mit dem gröfsten Verlust an Material überzeugen mufste. Nachdem v. Gorup-Besanez ein Pfund Kreosot dadurch bis auf 3 bis 4 Unzen reducirt hatte, giebt er auch an, *dafs das Product im Geruch an den des Guajacols erinnerte* *). Alle Analysen, die mit so behandeltem Kreosot ausgeführt sind, können daher schlechterdings nicht der Ausdruck seiner Zusammensetzung sein. Da nun aber schon bei der ersten Bereitung des Kreosots in den Fabriken eine Reinigung mit Kali ausgeführt wird, so können die Producte des Handels möglicherweise etwas abweichende Gehalte der Bestandtheile zeigen. Wohl aber mögen die mit höherem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt noch am ehesten als eine bis zu einem gewissen Grade reine Verbindung betrachtet werden können. Hebt man die betreffenden Analysen aus, so hat man:

	v. Gorup-Besanez **)			Etling	$C_{50}H_{80}O_8$
C	75,72	75,54	75,83	75,72	76,1
H	7,94	7,85	7,98	7,80	7,6
O	16,34	16,61	16,30	16,48	16,3.

Die diesen Procenten ziemlich entsprechende Formel $C_{50}H_{80}O_8$ könnte man so deuten, dafs das Kreosot dem im Eingange beschriebenen sauren Kalisalze entspräche, wo das

---

*) Diese Annalen XCVI, 46.

**) Daselbst LXXXVI, 230.

Kalium durch das Radical $C_{18}H_{11}$ ersetzt ist, so dafs man seine Formel schreiben könnte:

$$\left.\begin{matrix} C_{16}H_9(C_{18}H_{11})O_4 \\ C_{16}H_{10}O_4 \end{matrix}\right\}$$

Das Radical $C_{18}H_{11}$ wäre ein dem Phenyl homologes, davon schon einige Verbindungen bekannt sind.

Diese ganz ungefähre Vermuthung aber, für deren Richtigkeit wir nicht einstehen möchten, bei Seite gelassen, läfst sich mit mehr Sicherheit von einer allgemeinen Formel des Kreosots aussagen, dafs sie wohl nur

$$\left.\begin{matrix} C_{16}H_9(R)O_4 \\ C_{16}H_{10}O_4 \end{matrix}\right\} \text{ oder } C_{16}H_9(R)O_4$$

sein wird, worin R ein sauerstofffreies Radical bedeutet.

III.

Guajacen (Guajol). — Die nachstehenden Beobachtungen über diesen Körper sind von Herrn Dr. H. v. Gilm gesammelt.

Das rohe Destillat des Guajakharzes liefert beim Umdestilliren zuerst neben viel Wasser ein auf diesem schwimmendes gelbes Oel.

Sobald die Tropfen im Wasser unterzusinken anfingen, wurde dieses abgenommen, vom Wasser getrennt und für sich abgezogen.

Diese Destillation wurde so lange fortgesetzt, als der Siedepunkt 120° nicht überstieg. Was nach dieser Temperatur übergeht, enthält viel Guajacol. Das Product ist gelb gefärbt.

Völckel hat sich zuletzt mit der Untersuchung desselben beschäftigt. Er destillirte es wiederum, wobei es seine gelbe Farbe behielt, und unterwarf es der Analyse. Weiterhin aber bemerkt er: „Da das gelbe Guajacol durch

Schütteln mit Kalilösung momentan entfärbt wird, so folgt daraus, dafs die gelbe Farbe demselben nicht eigenthümlich ist, sondern einem Umänderungsproduct angehört. Man sollte nun auf den ersten Blick glauben, das Guajol müfste durch Destillation mit nur wenig und stark verdünnter Kalilauge farblos erhalten werden können; allein dem ist nicht so, das Guajacol geht wieder gelb gefärbt über*).

Es giebt ein sehr einfaches Mittel, das gelbe Guajacen rein und vollkommen farblos zu erhalten. Man destillirt es über gebrannten Kalk. Die letzten Spuren Guajacol, die sich durch fractionirte Destillation nicht leicht ganz trennen lassen, bleiben hierbei beim Kalk zurück. Nach der ersten Behandlung hat das Oel meistens noch einen gelblichen Stich; man wiederholt sie und erhält eine wasserklare, ganz farblose, sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt etwa $^3/_4$ des angewandten rohen gelben Oels. Es wurde getrocknet und nochmals rectificirt. Der Geruch ist sehr stark, bittermandelölartig, süfslich, lange geathmet betäubt er, wie der von Aetherarten. Geschmack brennend aromatisch. Es siedet bei 118°. Das Lichtbrechungsvermögen ist sehr grofs. Kalilauge (1,25 spec. Gewicht) bewirkt in der Kälte keine Veränderung. Die vielen intensiven Farbenerscheinungen, die mit diesem Reagens Völckel beobachtete, müssen von einer Verunreinigung herrühren. Beim Kochen färbt es sich gelb. Ammoniak löst es nicht auf. Mit zweifach-schwefligsauren Alkalien geschüttelt bleibt es flüssig. Das reine Guajol läfst sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, umdestilliren. Es darf mit einer alkoholischen Eisenchloridlösung versetzt sich nicht verändern. Noch Spuren von Guajacol können durch die grüne Färbung erkannt wer-

*) Diese Annalen LXXXIX, 363.

den. Das nach Völckel's Art gereinigte Guajol wird immer grün.

Vor Völckel hat Deville das Guajacen untersucht und dafür die Formel $C_{10}H_8O_2$ gegeben, die durch eine Bestimmung der Dampfdichte controlirt war. Die mit reinem Guajacen angestellten Analysen gaben in der That Zahlen, die dieser Formel entsprachen.

I. 0,2994 Grm. gaben 0,7839 CO_2 und 0,2611 HO.
II. 0,3433 „ „ 0,9016 „ „ 0,2997 „
III. 0,2399 „ „ 0,6303 „ „ 0,2137 „

	berechnet		I.	II.	III.
C_{10}	60	71,43	71,40	71,62	71,65
H_8	8	9,52	9,69	9,69	9,89
O_2	16	19,05	—	—	—
	84	100,00.			

Völckel fand im Mittel seiner Analysen C 69,9 und H 9,4 und berechnet daraus $C_9H_7O_2$.

Chromsäure oxydirt das Oel unter Bildung von Essigsäure. Mit Salpetersäure geht die Oxydation schnell bis zur Oxalsäurebildung. Auf gepulvertes Aetzkali gebracht erhitzt sich das Ganze, wird braun, entwickelt einen eigenthümlichen pfeffermünzartigen Geruch und verharzt. Beim längeren Schmelzen entfärbt sich die Masse wieder. Eine Mittheilung über das hierbei entstehende Oxydationsproduct mufs, weil das Material zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte, auf später verschoben werden; nur so viel kann noch angeführt werden, dafs dasselbe nicht Angelicasäure ist. (Gerhardt spricht die Vermuthung aus, das Guajacen sei der Aldehyd der Angelicasäure.) Das Guajacen scheint in keiner genetischen Beziehung zu dem Guajacol zu stehen.

Pyroguajacin. — Dieser Körper ist zuletzt von Ebermayer in Nürnberg beobachtet und analysirt worden. Völckel erwähnt desselben nicht, während ihn Pelletier und Deville

auch beschrieben haben. Unter den hier untersuchten Destillationsproducten des Guajaks fand er sich jedesmal, und zwar trat er in den letzten Partieen des Rectificats der rohen Guajaköle auf, welche gleich beim Austritt aus der Retorte breiig erstarrten. Durch Leinwand lassen sich die Krystalle abpressen. Ihre Menge ist immer gering, aber die späteren sehr dickflüssigen Oelportionen scheinen davon aufgelöst zu enthalten.

Herr Dr. C. Nachbaur hat es übernommen, damit einige Versuche anzustellen, die vervollständigt werden sollen, wenn gröfsere Mengen Materials zur Verfügung stehen werden.

Das Pyroguajacin krystallisirt leicht aus Alkohol in irisirenden Blättchen. Es schmilzt bei etwa 183° C. und erstarrt krystallinisch. Höher erhitzt sublimirt es leicht. In diesem Zustande ist es der Benzoësäure ähnlich und vollständig farblos. Das blofs aus Alkohol Umkrystallisirte hat meistens eine röthliche Färbung. Es ist ganz unlöslich in Wasser, geruch- und geschmacklos. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid grün gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braungelber Farbe. Kocht man es mit etwas verdünnter Schwefelsäure in einer Proberöhre ein, so stellt sich zuletzt eine schön violette Farbe ein. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,2291 Grm. gaben 0,644 CO_2 und 0,151 HO.
II. 0,2465 „ „ 0,690 „
III. 0,2546 „ „ 0,716 „ „ 0,170 „

(I und II sind mit aus Alkohol wiederholt umkrystallisirter, bei 100° getrockneter, III mit sublimirter und dann geschmolzener Substanz ausgeführt.)

	Nachbaur			Deville	Ebermayer	
	I.	II.	III.			
C	76,66	76,32	76,69	76,93	78,46	78,47
H	7,32	—	7,41	7,46	6,90	7,04.

Auf die ersteren 4 Analysen paſst am besten die empirische Formel $C_{38}H_{22}O_6$, welche verlangt :

C 76,51
H 7,31.

W. Knop sprach bei Gelegenheit der Ebermayer'schen Mittheilung die Vermuthung aus, das Pyroguajacin, für das Ebermayer $C_{14}H_7O_2$ berechnet, könnte bei Verdoppelung dieser Formel die Phenylverbindung von $C_{16}H_9O_3$ sein :

$$\left.\begin{matrix} C_{16}H_9O_3 \\ C_{12}H_5O \end{matrix}\right\}$$

Diese Ansicht gewänne an Wahrscheinlichkeit durch den Nachweis, daſs mit dem Pyroguajacin zugleich die Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ gebildet wird, in der sich auch leicht der Wasserstoff durch organische Radicale ersetzen läſst. Allein sie wird nicht unterstützt durch die Analysen und auch nicht durch Versuche, das Pyroguajacin in seine Bestandtheile zu spalten, oder aus den vermutheten künstlich zusammenzusetzen.

Chlorphenyl und das Kalisalz von $C_{16}H_{10}O_4$ geben bei der Wechselwirkung keine krystallinische, sondern eine ölige aromatisch riechende Verbindung, und die Behandlung des Pyroguajacins mit concentrirter Lösung von Aetzkali (wässeriger sowohl als alkoholischer) hat nicht das Auftreten von Zersetzungsproducten der vermeintlichen Art, sondern die Bildung einer Kaliverbindung zur Folge.

Die Versuche hierüber bedürfen noch der Vervollständigung; sie sollen ihrer Zeit des Ausführlicheren mitgetheilt werden.

Es mögen nun zum Schluſs die Resultate der vorliegenden Untersuchung noch einmal übersichtlich zusammengestellt sein.

1) Aus dem Buchentheer-Kreosot läſst sich ein Körper abscheiden, welcher der Formel $C_{16}H_{10}O_4$ entspricht; derselbe ist

auch enthalten in dem Oel, welches man als Guajacol beschrieben hat.

2) Bei der trockenen Destillation des Guajakharzes entsteht aufserdem noch ein zweiter Körper, der mit diesem homolog ist.

Beide scheinen ferner in eine Reihe zu gehören mit dem Furfurol.

$C_{10}H_4O_4$ Furfurol
$C_{12}H_6O_4$?
$C_{14}H_8O_4$ Guajacol
$C_{16}H_{10}O_4$ Kreosotguajacol (Kreosol).

3) Von Verbindungen des Kreosots wurden dargestellt und untersucht:

1. $\left.\begin{matrix}C_{16}(H_9, K)O_4\\ C_{16}H_{10}O_4\end{matrix}\right\}$ + 2 aq. saures Kalisalz.
2. $C_{16}(H_9, K)O_4$ + 4 aq. neutrales Kalisalz.
3. $C_{16}(H_9Ba)O_4$ + 3 aq. Barytsalz.
4. $\left.\begin{matrix}C_{16}(H_9, NH_4)O_4\\ C_{16}H_{10}O_4\end{matrix}\right\}$ Ammoniaksalz.
5. $\left.\begin{matrix}C_{16}(H_9, Pb)O_4\\ C_{16}(H_9, Pb)O_4\end{matrix}\right\}$PbO + 2 aq. Bleisalz.
6. $C_{16}(H_9, C_4H_5)O_4$ Aethylverbindung.
7. $C_{16}(H_9, C_{14}H_5O_2)O_4$ (?) Benzoylverbindung.
8. $C_{16}(H_7Cl_3)O_4$ Chlorsubstitutionsproduct.
9. $C_{32}(H_{15}Br_5)O_8$ Bromsubstitutionsproduct.

4) Das Kreosot schliefst sich diesen Verbindungen an; wahrscheinlich ist es $C_{16}H_9(R)O_4$ oder $C_{32}H_{19}(R)O_8$, wo R ein sauerstofffreies Radical bedeutet.

5) Die gechlorten Xylone, die v. Gorup-Besanez aus dem Kreosot dargestellt hat, können zu dem Oel $C_{16}H_{10}O_4$ in der Beziehung stehen, wie die gechlorten Hydrochinone zu dem noch unbekannten zweisäurigen Alkohol der Phenylreihe, unter der Voraussetzung, dafs die von Gerhardt entwickelten Formeln für die Xylone die richtigen sind.

6) Die Formeln Sobrero's und Völckel's für das Guajacol entsprechen keinen reinen Verbindungen; die von Deville und Pelletier läfst sich bestätigen.

7) Die Verbindungen der untersuchten Körper mit Basen sind so constituirt, wie die der salicyligen Säure. Es bleibt noch zu ermitteln, ob ihre Radicale binäre oder ternäre sind, d. h. ob man die Körper zu den Alkoholen oder Aldehyden zu zählen hat.

8) Ein Körper ganz ähnlicher Natur, wie die abgehandelten, ist jedenfalls noch die Nelkensäure, die zuletzt Brüning untersucht hat, dann wahrscheinlich das Crotonol von Schlippe und das Cardol Städeler's.

9) Das Guajacen (Guajol) ist nach der empirischen Formel $C_{10}H_8O_2$ zusammengesetzt. Es ist nicht der Aldehyd der Angelicasäure.

10) Das Pyroguajacin ist keine Phenylverbindung. Es läfst sich vorläufig durch die Formel $C_{38}H_{22}O_6$ ausdrücken.

Nachtrag zu den Abhandlungen über Sulfobenzoësäure;

von Dr. *Keferstein.*

Aethylsulfobenzoësaures Ammoniak (diese Annalen CII, 255). — An 11 dieser bis 6^{mm} langen Krystalle (Fig. 3 auf Tafel I) sind folgende Winkel gemessen, bei denen in jeder Messungsreihe die einzelnen Ablesungen gewöhnlich nur um 4 bis 6′ differirten. Zunächst ist immer das Complement des gemessenen Kantenwinkels angegeben, als unmittelbare Beobachtungsgröfse.

1) a : b	2) b : c	3) a : c′	4) b : p	5) c : p	6) c : p′
88°43′	78°48′	83°46′	67°41′	34°39′	83 42
88 33	78 47	83 34	67 18	34 26	83 39
88 27	78 44	84 20	67 8	33 54	83 33
88 20	78 41	83°53′	66 50	33 53	83 28
88 8	78 14		66 38	34°14′	83 21
88°26′	78°39′		66 35		83 9
			67° 2′		82 54
					83 24

7) b : d′	8) a : d
53°34′	34°53′.

Hieraus erhält man folgende *gemessene Winkel*, wenn man die Winkel mit einander ausgleicht, die in den einfachsten Beziehungen zu einander stehen.

a : b	= *91°34′	c : p	= 145°43′
b : c	= *101 19	c : p′	= 96 36
a : c′	= 96 7	b : d′	= *126 26
b : p	= *112 54	a : d	= 145 7.

Daraus findet sich das Krystallsystem als *triklin* (ein- und eingliederig) und aus den mit einem Stern bezeichneten Winkeln berechnen sich folgende Axen und Winkeln (deren Bezeichnung die von Naumann's Lehrbuch der Krystallographie ist) :

Hauptaxe	Makrodiagonale	Brachydiagonale
a	b	c
0,712	. 1	0,612
1,166	1,633	1.

A = 101°19′ ; α = 101°14′

B = 83 53 ; β = 84° 4

C = 91 30 ; γ = 90 18.

Beobachtete Gestalten :

0 P . $\infty \bar{P} \infty$. $\infty \mathring{P} \infty$. ∞ P,′ . ,$\bar{P}'\infty$.
001 010 100 110 011
a c b p d

Die Krystalle haben einen säulenförmigen Habitus und sind nach a höchst vollkommen mit sehr glänzender Fläche spaltbar, weniger gut nach c. Oft sind sie in der Richtung der Makrodiagonale sehr zusammengedrückt und an der Kante a : d sieht man oft einen feinen einspringenden Winkel. Sie haben Glasglanz, sind durchsichtig und farblos und haben eine Härte = 2 bis 3.

In der Figur ist die Makrodiagonale nach vorn gerichtet, weil sie dem Habitus der Krystalle nach die kürzere ist, obwohl man gewöhnlich die Brachydiagonale nach vorn gerichtet zeichnet.

Sulfobenzaminsäure-Aethyläther (diese Annalen CVI, 39). — An 6 dieser bis 10^{mm} langen Krystalle (Fig. 4 auf Taf. I) sind folgende Winkel gemessen, bei denen die Abweichungen zwischen den einzelnen Ablesungen höchstens 4′ betragen.

1) c : p	2) p : p′	3) a : p‴	4) a : o‴	5) c : o‴
68° 2′	46° 2′	120° 4′	32°55′	76°20′
67 22	45 49	120 4	32 47	76 7
66 26	45 49	120 3	32 45	75 52
67°17′	45 16	120 1	32 44	76° 6′
	45 10	119 59	32°48′	
	45°37′	119 47		
		119 45		
		119°58′.		

6) o‴ : o″
28° 5′

Hieraus erhält man folgende *gemessene Winkel*, wenn man die Winkel mit einander ausgleicht, die in den einfachsten Beziehungen zu einander stehen.

c : p = 112°45′	o‴ : a = *147°12′
p : p′ = *134 29	o‴ : c = 103 58
a : p = *119 58	o‴ : o″ = *152 3.

Das Krystallsystem ist *monoklin* (zwei- und eingliederig) und aus den mit einem Stern bezeichneten Winkeln finden sich folgende Axen und Winkel :

Hauptaxe	Klinodiagonale	Orthodiagonale
a	b	c
1	2	4
0,5	1	2
0,25	0,5	1

$\gamma = 57°10'$.

Die Winkel der Pyramide o (hier vorläufig als Hauptpyramide angenommen) sind :

$$X' = 76°2'; \quad Y' = 88°6'; \quad Z' = 32°48'.$$

Beobachtete Gestalten :

∞P	$(\infty P \infty)$	$0P$	$-P$
110	100	001	111
p	c	a	o

Die Krystalle haben ihre gröfste Dimension bald in der Richtung der Hauptaxe, bald in der der Klinodiagonale. Sie sind nach c und a sehr vollkommen spaltbar, besser nach c als nach a, und haben Glas- bis Diamantglanz, der auf den Spaltungsflächen nach a öfter in Seidenglanz übergeht. Sie sind durchsichtig und farblos, und haben eine Härte = 2.

Vorläufige Notiz über einen eigenthümlichen Kohlenwasserstoff aus Holztheer;

von *H. Fehling*.

Vor einigen Wochen (gegen Mitte März) erhielt ich von einem früheren Assistenten des hiesigen Laboratoriums, Hrn. Knaufs, jetzt Dirigenten einer chemischen Fabrik in Archangel, einige Gramme eines krystallinischen Körpers, den er bei der Destillation von aus sehr harzreichen Hölzern dargestelltem Theer erhielt. Knaufs bemerkt dabei über die Gewinnung dieses Körpers : „er destillirt mit dem schweren Theeröl über und scheidet sich aus demselben in Schuppen ab, die ganz das Ansehen des Paraffins zeigen, wie es sich

aus dem Buchenholztheer abscheidet. Dieser Körper ist in so reichlicher Menge vorhanden, dafs, wenn der Theer vollständig abdestillirt wird, das letzte Drittheil des Oels beim Erkalten ganz erstarrt. Von Paraffin, wofür ich das Product zuerst hielt, unterscheidet es sich wesentlich durch einen höheren Schmelzpunkt."

Der durch Umkrystallisiren aus Aether-Weingeist gereinigte Körper bildet weifse geruchlose perlmutterglänzende Blättchen, nicht so voluminös wie die des Naphtalins. Die Elementaranalyse zeigt, dafs die Substanz ein Kohlenwasserstoff ist, aber abweichend in seiner Zusammensetzung von Naphtalin wie von Paraffin. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd in einem Strom Sauerstoffgas (1 und 2), oder mit einem Gemenge von chromsaurem Blei mit chromsaurem Kali (3, 4 und 5) wurde erhalten in 100 Substanz :

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	91,5	91,2	91,9	91,9	91,9
Wasserstoff	8,4	8,4	8,4	8,3	8,3.

Die drei letzten Analysen geben etwas mehr als 100, zum Theil unzweifelhaft, weil etwas zu viel Wasserstoff erhalten ward, dann vielleicht von einem geringen Ueberschufs von Kohlenstoff herrührend, indem hier die Kalilauge das aus den chromsauren Salzen sich entwickelnde Sauerstoffgas absorbirte; bei dem Verbrennen mit Kupferoxyd ward der Sauerstoffstrom zuletzt durch einen Strom von atmosphärischer Luft ersetzt.

Aus den Resultaten der Elementaranalyse liefsen sich viele nahe genug mit denselben übereinstimmende Formeln berechnen, z. B. :

	$C_{30}H_{11}$	$C_{30}H_{16}$	$C_{26}H_{14}$
Kohlenstoff	91,6	91,8	91,8
Wasserstoff	8,4	8,2	8,2.

Ob eine dieser Formeln, ob eine andere die richtige, läfst sich natürlich erst nach Bestimmung des Atomgewichts dieses

Kohlenwasserstoffs entscheiden. Die Formel $C_{28}H_{14}$ würde sich von der des Naphtalins $C_{20}H_8$ durch ein Plus von C_8H_6 unterscheiden.

Der Kohlenwasserstoff sinkt in kaltem Wasser zu Boden, in siedendem Wasser schwimmt er. In 90grädigem Alkohol ist er selbst beim Sieden nicht reichlich löslich und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder heraus in perlmutterglänzenden Blättchen; in Aether ist er ziemlich leicht löslich, eben so in Benzol, in flüchtigen und fetten Oelen.

Beim Erhitzen schmilzt der Kohlenwasserstoff bei 98 bis 99° C., in einem offenen Uhrglase stärker erhitzt verflüchtigt er sich in weifsen Dämpfen, wobei der Rückstand sich stark bräunt. In einer kleinen Retorte im Oelbad auf ungefähr 340° erhitzt, verflüchtigt er sich nicht merkbar; defshalb konnte auch nicht das spec. Gewicht des Dampfes bestimmt werden. Wird die Retorte in der Lampenflamme stärker erhitzt, so destillirt ein beim Erkalten erstarrendes Oel über, während der Rückstand sich immer dunkeler färbt.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt den Kohlenwasserstoff sehr leicht; es bildet sich ein harzartiger unkrystallisirbarer, in Alkohol wenig löslicher Körper; bei längerer Einwirkung von mäfsig verdünnter Säure in gelinder Wärme bildet sich neben einem in Alkohol wenig löslichen Harz ein darin löslicher krystallinischer Körper, der beim Schmelzen eine gelbe Masse giebt; ob dieser Körper noch unveränderten Kohlenwasserstoff beigemengt enthielt, liefs sich bei der geringen Quantität nicht weiter untersuchen.

Herr Knaufs hat mir für den Sommer eine gröfsere Sendung dieses Kohlenwasserstoffs zugesagt, worauf ich die Arbeit fortsetzen werde. Durch Untersuchung der Derivate wird es möglich sein, das Atomgewicht des Körpers zu bestimmen, wenn nicht vielleicht auch directe Verbindungen sich darstellen lassen. Ich füge jetzt noch einige Beobachtungen

von Knaufs über das Verhalten dieses Körpers gegen Säuren und Alkalien bei.

Concentrirte Schwefelsäure verändert den Kohlenwasserstoff in der Kälte nicht; über 100° damit erhitzt zeigt sich eine starke Schwärzung und reichliche Entwickelung von schwefliger Säure; eine gepaarte Säure scheint hierbei nicht zu entstehen, wenigstens konnte ich kein lösliches Barytsalz erhalten.

Chromsäure verwandelt ihn in ein braunes Harz. Einige Mal zeigte sich dabei ein Geruch nach Bittermandelöl; bei oft wiederholten Versuchen konnte ich jedoch diesen Körper nicht in nachweisbarer Menge erhalten.

Alkalien scheinen ohne alle Wirkung auf den Kohlenwasserstoff; selbst bei der Destillation mit Kalihydrat oder gebranntem Kalk scheint er unverändert zu bleiben.

Vorstehende Versuche waren bald nach Mitte März angestellt; ich habe die Resultate sogleich als eine vorläufige Notiz für diese Annalen im Concept niedergeschrieben und dieselbe auch schon vor Ende März Herrn Knaufs nach Archangel geschickt. Vor wenigen Tagen erhielt ich nun aus Petersburg einen Brief von Professor Fritzsche vom 24. April (12. April a. St.), worin er mir mittheilt, dafs er auch von Archangel durch den Besitzer der Fabrik von dem Kohlenwasserstoff erhalten und untersucht habe, dafs die Formel desselben nach einer Verbindung mit Pikrinsäure $C_{38}H_{18}$ sei. Diese Formel würde nun 92,7 Kohlenstoff und 7,2 Wasserstoff geben, welche Zahlen wenig mit denen der von mir angestellten Elementaranalysen stimmen; nach den letzteren würde ich eher die Formel $C_{38}H_{20}$ (91,9 Kohlenstoff, 8,0 Wasserstoff) für die richtige halten.

Ein weiterer Bericht über die Arbeit von Fritzsche soll demnächst in den Berichten der St. Petersburger Academie erscheinen *).

Stuttgart, 4. Mai 1858.

Zur Geschichte der Glycerinsäure.

In dem am 24. April d. J. ausgegebenen Hefte (CVI, 95) dieser Annalen finde ich eine Abhandlung über die Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure von Nicolaus Socoloff. Der Verfasser beschreibt die Glycerinsäure als eine neue von ihm entdeckte Substanz.

Wahrscheinlich war es Herrn Socoloff unbekannt, dafs ich bereits im Sommer 1857 in dem zu London von Tyndall, Taylor, Francis u. a. herausgegebenen Philosophical Magazine (4) XIII, 537, die Bildung der Glycerinsäure aus Glycerin und Salpetersäure in einer kurzen Notiz anzeigte, und in der am ersten März d. J. herausgegebenen Nummer desselben Journals die ausführliche Abhandlung folgen liefs.

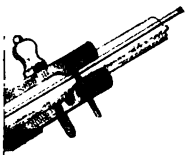
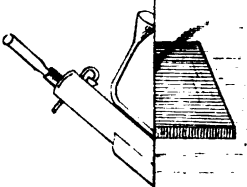
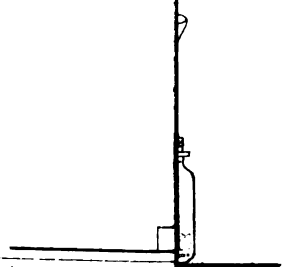
H. Debus.

*) In einem heute angekommenen Briefe vom 24. April (12. April a. St.) schreibt Knaufs, dafs er nach Fritzsche's Angabe mit dem Kohlenwasserstoff die Pikrinsäureverbindung dargestellt habe. Sie krystallisirt in strohgelben büschelförmig gruppirten Nadeln; sie gaben bei der Analyse in 100 Theilen: 53,7 Pikrinsäure und 45,8 Kohlenwasserstoff; die Formel $C_{20}H_{16}$, $C_{12}H_3N_3O_{14}$ verlangt 53,8 Pikrinsäure und 46,2 Kohlenwasserstoff.

Stuttgart, 7. Mai 1858.

Berichtigungen.

Band CVI, S. 241, Zeile 6 von oben lies: »besitzen« statt: »benutzen«.
» » S. 251, » 4 von unten lies: »dickes Oel« statt: »dünnes Oel«.

Ausgegeben den 26. Juni 1858.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.